

Contribution à la toxicologie des arsénicaux insolubles utilisés en agriculture

Quelques essais sur la toxicité des poussières arséniées
et sur l'absorption éventuelle par le mycélium
des champignons comestibles de l'Arsenic et du Plomb
à partir de l'arséniate diplombique

THÈSE
POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Section de Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement
devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 27 Mai 1941

PAR

Louis BRUNET

PHARMACIEN-CHEF DE L'HÔPITAL DE VILLEURBANNE
EX-PRÉPARATEUR DE MATIÈRE MÉDICALE ET DE BOTANIQUE
À LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON
DIPLOMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE PHYSIQUE GÉNÉRALE
ET DE CHIMIE GÉNÉRALE

Né à Lyon, le 13 Juillet 1910.



IMPRIMERIE DE TRÉVOUX
G. Patissier

—
1941

**Contribution
à la toxicologie des arsénicaux insolubles
utilisés en agriculture**

*Travail du Laboratoire de Matière Médicale et de Botanique
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554206_0013

Contribution à la toxicologie des arsénicaux insolubles utilisés en agriculture

Quelques essais sur la toxicité des poussières arséniées
et sur l'absorption éventuelle par le mycélium
des champignons comestibles de l'Arsenic et du Plomb
à partir de l'arséniatè diplombique

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(*Section de Pharmacie*)

présentée et soutenue publiquement
devant la Faculté de Médecine et de Pharmacie

Le 27 Mai 1941

PAR

Louis BRUNET

PHARMACIEN-CHEF DE L'HÔPITAL DE VILLEURBANNE
EX-PRÉPARATEUR DE MATIÈRE MÉDICALE ET DE BOTANIQUE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON
DIPLOMÉ D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE PHYSIQUE GÉNÉRALE
ET DE CHIMIE GÉNÉRALE

Né à Lyon, le 13 Juillet 1910.



IMPRIMERIE DE TRÉVOUX
G. Patisier

—
1941

PERSONNEL DE LA FACULTE

Doyen honoraire	M. L. HUGOUNENQ
Doyen	M. J. LEPINE
Assesseur	M. A. MOREL

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LANNOIS, HUGOUNENQ, PIC, CONDAMIN,
PAVIOT, NICOLAS, VILLARD, NOVE-JOSSERAND, TIXIER, COLLET, GAYET, CLUZET
BERARD, COURMONT, GUIART, PIERY

PROFESSEURS

Cliniques médicales	MM. FROMENT
Cliniques chirurgicales	SAVY
Clinique obstétricale et Accouchements	PATEL
Clinique ophtalmologique	LERICHE (en mission)
Cliniques dermatologique et syphiligraphique	VORON
Clinique neurologique et psychiatrique	BONNET
Clinique médicale infantile	FAVRE
Clinique gynécologique	LEPINE (J.)
Clinique Oto-rhino-laryngologique	MOURIQUAND
Clinique urologique	COTTE
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	REBATTU
Clinique et prophylaxie de la tuberculose	CIBERT
Clinique des maladies infectieuses	TAVERNIER
Physique biologique, Radiologie et Physiothérapie	X...
Chimie biologique et médicale	CHALIER (J.)
Chimie organique et Toxicologie	PONTHUS
Matière médicale et Botanique	FLORENCE
Parasitologie et Histoire naturelle médicale	MOREL
Anatomie	MANCEAU
Histologie	X...
Physiologie	LATARJET
Pathologie interne	POLICARD
Pathologie générale et thérapeutique	HERMANN
Anatomie pathologique	CORDIER
Chirurgie opératoire	CADE
Médecine expérimentale et comparée et Bactériologie	J. F. MARTIN
Médecine légale	SANTY
Hygiène	ARLOING (F.)
Pharmacie et Pharmacologie	MAZEL
Hydrologie thérapeutique et Climatologie	ROCHAIX
	LEULIER
	X...

PROFESSEURS TITULAIRES SANS CHAIRE

Chargé d'un Cours d'Anatomie médico-chirurgicale	MM. THEVENOT (Léon)
Chargé d'un cours d'Embryologie	NOEL

AGREGES

MM.	MM.	MM.	MM.
GABRIELLE	P. RAVAUULT	CLAVEL	FROMENT (R.)
CHAMBON	CROIZAT	LEVRAT	MARTIN (P.-E.)
REVOL	DELORE	BANSSILLON	MOUNIER-KUHN
ENSELME	JOSSERAND	MALLET-GUY	BROUSSY
SEDALLIAN	MORIN	ROMAN	PIFFAULT
CREYSSEL	PIGEAUD	PEYCELON	
DE ROUGEMONT	BERTRAND	JOURDAN	

Examineurs de la Thèse

M. P. MANCEAU, *Président.*

MM. MOREL, MORENAS et REVOL, *Assesseurs.*

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MES PARENTS

En témoignage de mon immense
affection et de ma profonde reconnaissance.

A MA FEMME

A MA FILLE

AUX MIENS ET A MES AMIS

A MON PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. MANCEAU

PROFESSEUR DE MATIÈRE MÉDICALE ET DE BOTANIQUE
PHARMACIEN-COLONEL

PROFESSEUR AGRÉGÉ DU VAL-DE-GRACE
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MES JUGES

MONSIEUR LE PROFESSEUR MOREL

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

MONSIEUR LE PROFESSEUR MORENAS

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ REVOL

Avant-Propos

En nous donnant pour sujet l'étude de la toxicologie des arsénicaux insolubles utilisés en agriculture, notre Maître, le Professeur MANCEAU nous avait fixé un cadre de travail personnel beaucoup plus grand que celui où hélas, du fait des tragiques événements de l'an passé, nous avons dû nous restreindre.

Lorsque, fin août 1939, la mobilisation est venue nous surprendre, nous avions à peine terminé une première série d'expériences relatives à l'arséniate dibasique. Nous nous proposons de poursuivre nos études sur d'autres arsénicaux insolubles. Du fait de cette interruption due à un cas de force majeure, le chapitre des recherches personnelles paraîtra peut-être à notre jury quelque peu insuffisant, vis-à-vis des monographies qui constituent l'objet de la première partie. Toutefois, nous avons cru utile de faire figurer dans cette dernière, le rappel de diverses notions de phytothérapie et de législation agricole. De plus, en outre des quelques considérations de toxicologie relatives aux arsénicaux les plus couramment utilisés, nous pensons que notre chapitre sur la culture des champignons comestibles,

constitue un résumé assez complet de la question et qu'il pourra par cela même apporter quelques renseignements utiles à nos futurs lecteurs.

Avant de clore l'exposé de ce travail, nous tenons à adresser à M. le Professeur MANCEAU qui nous fait aujourd'hui l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse, l'hommage de notre bien sincère gratitude. Pendant nos études, il nous a témoigné sa confiance en nous admettant dans son laboratoire comme préparateur ; il fut pour nous un conseiller sûr, nous prodiguant sans cesse les marques de sa grande sollicitude. Qu'il veuille bien permettre à son élève de l'assurer de sa très vive reconnaissance et de son respectueux attachement.

Nous sommes très sensible à la marque d'estime que M. le Professeur MOREL veut bien nous donner en acceptant de juger notre travail. Nous l'en remercions bien vivement.

Nous sommes particulièrement heureux d'avoir dans notre jury M. le Professeur MORENAS. Appréciant toute la valeur de ce témoignage de sympathie à notre égard, nous le prions de bien vouloir agréer ici avec nos remerciements, un hommage respectueux à sa haute compétence.

Enfin, nous tenons à témoigner d'une façon toute particulière notre reconnaissance à M. le Professeur Agrégé REVOL. Pendant quatre années, nous avons eu la faveur de bénéficier de son enseignement plein de clarté et d'érudition. Il n'a jamais cessé d'être pour nous, par la finesse de son jugement un guide précieux, nous prodiguant toujours les preuves de sa délicate

bienveillance. Nous lui adressons nos sentiments d'affectueux attachement.

En terminant, nous ne saurions oublier M. Georges NÉTIEN, Chef de travaux qui fut pour nous, durant toutes nos études, à la fois un conseiller et un ami sincère. Qu'il veuille bien trouver ici avec nos remerciements l'expression de notre plus profonde amitié ainsi que l'assurance du souvenir impérissable que nos heures de vie commune au laboratoire de Botanique ont gravé en nous.

Nous adressons nos remerciements à M. PAILLOT, directeur de la station d'entomologie agricole du Sud-Est, et à Mlle KOO-WHEN-YA et à M. BREYSSE, qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Introduction

La Phythothérapie est une science toute nouvelle, qui tend à substituer peu à peu aux procédés empiriques utilisés autrefois dans la lutte contre les parasites des végétaux cultivés, des méthodes scientifiques plus efficaces.

La connaissance du cycle évolutif des espèces nuisibles, permet en général de découvrir un point faible dans leur comportement. A ces données précises, basées sur la biologie, la toxicologie et la cryptogamie, peuvent alors s'adapter des traitements chimiques appropriés.

Cette nouvelle conception de la défense sanitaire des cultures date d'un demi-siècle environ. Depuis, les laboratoires entomologiques du monde entier, s'efforcent chaque jour de mettre au service de l'agriculture les substances les plus modernes. De ce fait, l'arsenal des drogues utilisées a considérablement augmenté, et à côté de produits inoffensifs par rapport à l'homme, telle que la roténone, des substances fortement toxiques vis-à-vis des êtres supérieurs sont apparues sur le marché.

C'est ainsi que l'emploi des arsénicaux, a connu depuis le début de ce siècle une vogue sans cesse croissante,

en dépit des graves dangers qu'entraînent leur manipulation et leur épandage sur les denrées alimentaires.

Malgré les dispositions de sécurité édictées par le gouvernement, de nombreux auteurs ont tenu à s'assurer de l'efficacité de ces mesures. Les uns, tel que le docteur PEYRE (103), estiment qu'il y a lieu de procéder à d'urgentes révisions de ces lois, en s'inspirant au besoin des législations de pays voisins tels que la Grande-Bretagne, où il a été fixé un taux maxima de teneur en arsenic au-delà duquel les fruits sont déclarés inaptes à la consommation (1 mgr. par kilog).

D'autres, tels que LENDRICH (80), RAUCOURT (106) et FELIENBERG (49), ont conclu que, si avant la maturité, la teneur en arsenic par kilog de fruits s'élève parfois jusqu'à 4 mgr., elle décroît rapidement pour, au bout de 6 semaines, être nettement inférieure à 1 mgr., donc ne présenter aucun danger pour le consommateur. Les travaux de l'entomologiste américain, M. G. HEWITT abondent dans ce même sens. Il n'existe pas à sa connaissance, de cas d'empoisonnement résultant de traitements d'arbres fruitiers par l'arsenic, car ce dernier est rapidement entraîné par les pluies. Alors que 3 jours après un traitement à l'arséniate de plomb, il a décelé des doses de 0 mgr. 02 à 0 mgr. 05 d'arsenic par pomme, 75 à 90 jours plus tard, cette quantité de toxique a diminué de 75 %, ce qui lui permet de conclure qu'à un tel taux l'absorption d'un très grand nombre de fruits serait nécessaire pour parvenir à une dose dangereuse, c'est-à-dire de 60 à 120 mgr. d'As²O³.

FABRE (46) alla plus loin, et bien que l'usage de l'arsenic soit interdit par la loi dans les plantations à cultures

intercalaires, il dosa la quantité de ce produit contenu dans une botte d'asperges récoltées entre deux rangées de vignes traitées par des bouillies arsénicales (mode de culture courant dans le midi de la France). Après cuisson, il trouva au total 1 mgr. d'arsenic (soit 6 mgr. environ d'Arséniate diplombique), sur la partie comestible de 35 asperges d'un poids total de 700 grammes. Cela équivaut à une dose de 0 mgr. 27 à 0 mgr. 36 d'arsenic pour une portion alimentaire normale, ce qui est, verrons-nous, insuffisant pour déclancher des troubles organiques d'ordre aigu tout au moins.

Mais il n'est pas que le consommateur de denrées végétales qui soit exposé aux possibilités d'intoxication par l'arsenic. Le travailleur agricole est lui aussi aux prises avec ce terrible poison dans les diverses manipulations qu'exige son épandage. Certes, *les instructions du 10 août 1922* tendent à diminuer les risques d'empoisonnement chez ces manipulateurs, mais applique-t-on bien à la lettre toutes ces directives dans nos campagnes ? MM. FREDON et GONDÉ, envisagent d'améliorer le contrôle de l'utilisation de ces toxiques en mettant à contribution les compétences des pharmaciens ruraux, qui, déjà défenseurs qualifiés de la santé publique, joueront auprès des paysans le rôle de conseillers techniques.

En plus de l'étude détaillée de la toxicité des arsénicaux utilisés en agriculture, et en particulier, de celle de l'arséniate diplombique, le plus employé des arsénicaux insolubles (les seuls dont l'usage est légalement autorisé en France), nous nous proposons d'envisager dans cet ouvrage deux autres possibilités d'intoxication

entraînées par l'emploi agricole de ce produit en tant que parasiticide, mis à part les dangers encourus par les consommateurs de denrées végétales traitées à l'arsenic et par les ouvriers chargés de son épandage.

En effet, lors du traitement arsénical d'un végétal quelconque, nous verrons que la bonne marche de l'opération exige la pulvérisation d'une assez grande quantité de bouillie arsénicale. Une partie de cette dernière demeure sur la plante, le reste tombe sur le sol et y pénètre plus ou moins lentement à la faveur des conditions atmosphériques.

Notre première hypothèse se rapporte à l'arsenic qui a pénétré dans le sol. Ce poison n'est-il pas susceptible d'être absorbé puis fixé par les cellules des végétaux poussant sur de tels terrains ? La loi, avons-nous déjà dit, en interdit l'usage dans les exploitations à cultures intercalaires maraîchères et potagères, mais que penser des prés-vergers, utilisés en pâturages, ou des champignons poussant au pied des arbres arséniés ? RAUCOURT (106) a traité la première question. Nous croyons savoir que ses conclusions dénoncent le danger que présente le pacage des vaches laitières dans de tels prés : l'arsenic ingéré passant dans le lait de la bête, et pouvant ainsi causer des troubles chez les nourrissons.

Délaissant les cellules des végétaux supérieurs qui semblent donc être susceptibles d'absorber l'As, nous étudierons seulement les possibilités de fixation de ce même corps et de son adjuvant, le plomb, chez les végétaux inférieurs, c'est-à-dire, en l'occurrence, dans la cellule cryptogamique. Pour la régularité des dosages, nous prendrons comme test la cellule mycelienne d'un

champignon de culture, et nous nous efforcerons de dégager quelques conclusions de la série des dosages effectués.

Notre seconde hypothèse a trait à l'arsenic demeuré à la surface du sol. Durant les périodes de sécheresse, il est très plausible, croyons-nous, de supposer que les vents le dissémine sur les cultures environnantes et ceci dans un rayon variable suivant la vitesse de ces derniers et la composition des poussières auquel il est mêlé. Est-il possible que les végétaux ainsi souillés entraînent des intoxications chez les herbivores de petite taille, tel que le gibier à poils par exemple ? Pour donner une réponse à cette question, nous réaliserons à la fin de notre dernier chapitre quelques expériences sur des cobayes, en nous efforçant d'opérer dans des conditions se rapprochant le plus possible de la réalité .

L'analyse des viscères de ces animaux, nous donnera par la suite d'intéressantes indications sur le comportement de leurs organes vis-à-vis de cette nourriture arsénisée.

Plan de la Thèse

Nous avons établi de la façon suivante le plan général de ce travail :

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. -- *Les moyens de défense sanitaire des cultures.*

CHAPITRE II. — *Législation des substances toxiques en général, et des arsénicaux en particulier, utilisés en agriculture.*

CHAPITRE III — *Principaux arsénicaux utilisés en agriculture.*

1° Les arsénicaux solubles :

- a) l'acide arsénieux ;
- b) l'arséniate de soude ;
- c) l'arsénite de soude ;
- d) l'arséniate de potasse.

2° Les arsénicaux insolubles :

- a) l'arsénite de cuivre ;

- b) l'acéto-arsénite de cuivre ;
- c) les arséniates de plomb ;
 - 1. L'arséniate diplombique ;
 - 2. L'arséniate triplombique ;
- d) les arséniates de chaux :
 - 1. L'arséniate dicalcique ;
 - 2. Le méta-arséniate de calcium ;
 - 3. L'arséniate tricalcique ;
- e) l'arséniate d'alumine ;
- f) l'arséniate de zinc ;
- g) l'arséniate de magnésium ;
- h) l'arséniate de baryum.

Mode d'action et d'épandage des arsénicaux.

CHAPITRE IV. — *Toxicité de l'arsenic et du plomb vis-à-vis de l'homme.*

1° Généralités sur la toxicité des produits utilisés en phytothérapie.

2° L'arsenic :

- a) Origine de l'arsenic cellulaire ;
- b) Toxicité de l'arsenic ; intoxications aiguës et chroniques : arsénicisme.

3° Le plomb :

- a) Origine du plomb cellulaire ;
- b) Toxicité du plomb, intoxications aiguës et chroniques : saturnisme.

Toxicité de l'arséniate diplombique.

CHAPITRE V. — *La culture du champignon.*

- 1° Historique des divers essais de culture des cryptogames comestibles.
 - a) Essais de cultures relatifs à des genres autres que les Psalliotes ;
 - b) Essais de cultures relatifs aux Psalliotes.
- 2° Généralités sur les Psalliotes ;
- 3° La culture du champignon de couche,
 - a) Le blanc de champignon.
 - b) Les fumiers.
 - c) Lieux de culture.
 - d) Procédés de culture.
- 4° Principaux fléaux des champignonnières.
 - a) Maladies bactériennes ;
 - b) Parasites végétaux ;
 - c) Parasites animaux ;
 - d) Mode de lutte contre ces fléaux.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES PERSONNELLES

CHAPITRE I. — *Méthodes de dosages utilisés.*

- a) Méthodes de minéralisation nitro-sulfo-perchlorique ;

- b) Méthode de dosage de l'arsenic : technique de Cribier ;
- c) Méthode de dosage du plomb : technique de Machebœuf.

CHAPITRE II. — *Recherches sur le passage éventuel de l'arsenic et du plomb dans le mycélium cryptogamique.*

- a) Méthodes de culture sur milieux arséniés.
- b) Dosages effectués.
- c) Résultats obtenus.

CHAPITRE III. — *Essais sur la toxicité des poussières souillées d'arsénicaux insolubles.*

Résultats obtenus.

Conclusions.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

LES MOYENS DE DÉFENSE SANITAIRE DES CULTURES

P. VAYSSIÈRE, professeur à l'Institut National agromomique, disait tout récemment dans un article de vulgarisation scientifique : « *Nous ne récoltons que ce que les parasites nous laissent* ». Ceci est malheureusement par trop exact, et les énormes quantités de fruits véreux et de légumes avariés que l'on voit chaque jour sur les marchés, ne sont que la triste conséquence des fléaux nombreux qui assiègent sans cesse nos cultures.

Mises à part certaines maladies générales de la nutrition, telle que la chlorose, les divers dangers auxquels sont exposés les végétaux sont de deux sortes :

Les premiers ont pour cause divers infiniments petits.

Malgré les nombreuses études récentes dont ils ont été l'objet, leur processus d'action est encore mal défini.

Ce sont d'une part les maladies dues aux ultra-virus :

« Mosaïque » du framboisier et de la pomme de terre.

« Yellow » et « Phony Peach » du pêcher.

« Pear Blight » du poirier.

« Frisolée » de la betterave sucrière.

et d'autre part les maladies bactériennes encore appelées bactérioses. Ces dernières spécifiquement contagieuses, se transportent d'un individu à l'autre par le vent, les mains ou les instruments aratoires. Elles sont favorisées par les blessures et les faiblesses de l'hôte, et se traduisent par l'apparition de colonies de bactéries dans les lacunes résultant de la disparition des cellules, ou dans les vaisseaux du bois, qui se trouvent ainsi obstrués. Il y a sécrétion de liquides visqueux et colorés, et pourriture de la partie du végétal parasité, malgré les tumeurs et gallés spontanées qui constituent les réactions de défense de l'hôte.

Le second danger est dû à un parasitisme soit animal, soit végétal. Parmi les parasites animaux, nous citerons tout d'abord la cohorte des arthropodes, dont les nombreux représentants broyeurs, lécheurs et piqueurs, pillent à qui mieux mieux bourgeons, feuilles et fruits. A côté des innombrables pucerons, cochenilles et chenilles dont chaque variété affectionne particulièrement une espèce végétale déterminée, nous mentionnerons seulement :

1° La mouche du fruit : *Cératilis Capitata* Wied. Diptère, redoutable qui attaque la presque totalité de nos vergers et en est de ce fait le parasite le plus répandu et hélas le plus nuisible.

2° Le phylloxera de la vigne : *Phylloxera Vitifolii* Filsch. Aphidien qui dévasta en 1888 le vignoble français.

3° Le doryphore de la pomme de terre : *Chrysomela Decemlineata*. Sous-coléoptère importé d'Amérique vers 1877.

Viennent ensuite les mammifères rongeurs (rats, taupes, mulots), dont il est inutile de rappeler ici le rôle néfaste vis-à-vis des racines des arbres et des arbustes.

Les parasites végétaux sont constitués par des champignons siphomycètes, ascomycètes et basidiomycètes, dont les mycéliums, en se développant sur les diverses parties du végétal, provoquent des maladies dites maladies cryptogamiques. Certaines se localisent aux troncs et aux branches des arbres ; elles sont caractérisées par des chancres, des pourritures et des exsudations de gomme. D'autres attaquent le feuillage, telles que la « criblure » et la « rouille » des feuilles qui provoquent la chute de ces dernières. Les plus dangereuses sont de loin celles qui parasitent les fruits parmi lesquelles nous citerons :

1° la « tavelure » des fruits due à divers Pyrenomycètes du genre *Fusicladium*.

2° « l'oïdium » de la vigne, dû à *Uncinula Nécator*.

3° le « mildiou » de la vigne dû à *Plasmopara Viticola* (importé des Etats-Unis en 1880).

Les principales causes d'apparition de ces fléaux agricoles sont :

1° la monoculture ;

2° les conditions atmosphériques (les saisons pluvieu-

ses, par exemple, correspondent à l'accroissement des maladies cryptogamiques) ;

3° la mauvaise sélection des greffons et des plants ;

4° la recherche des « monstres de beauté » et la culture trop intensive, car il est reconnu que ce sont les variétés à fort rendement qui sont les plus délicates.

Mais, malgré la recherche judicieuse des espèces les mieux adaptées au climat et au terrain, tout en étant les plus résistantes aux divers fléaux, le développement sans cesse croissant de ces derniers, a amené la mise au point de nombreux moyens de défense contre ces éphyties, ceci indépendamment des réactions physiologiques spontanées qu'oppose tout végétal à une infection parasitaire quelconque.

A côté des moyens mécaniques ou physiques, assurant la destruction de certaines catégories de parasites, à l'aide de divers pièges lumineux ou englués, de racleuses à décortiquer les écorces, les principaux procédés utilisés sont basés soit sur des moyens biologiques, soit sur des traitements employant divers produits d'origine minérale, végétale ou animale, tous plus ou moins nocifs, vis-à-vis de l'espèce, ou de la catégorie de parasites qu'ils s'efforcent de détruire.

Les moyens biologiques reposent sur le fait que tout parasite, tant animal que végétal, a lui-même le plus souvent des ennemis. Ce sont :

des champignons antomophytes ;

des bactéries ;

des insectes parasites et prédateurs oophages et endophages ;

des acarïens ;

des mouches ootèques ;

et divers parasitophages de plus grande taille tels que mantes religieuses, crapauds, chauves-souris, reptiles et oiseaux. L'utilisation rationnelle de ces auxillaires si précieux à l'agriculture date déjà de près de deux siècles.

C'est en 1775, que les indigènes d'Arabie eurent l'idée de lutter contre le développement de colonies de fourmis qui dévastaient leurs plantations, en introduisant d'autres fourmis prédatrices des premières. En 1800, E. DARWIN suggéra l'application de ces méthodes biologiques à la phytothérapie, et en 1827, HARTIG préconisa l'élevage « *des parasites de parasites* ». C'est ce que BOIGRAUD réalisa en 1840. Depuis on s'est efforcé de protéger, d'élever et de faciliter la vie de ces aides vivant normalement sur notre sol.

A la fin du XIX^e siècle, les méthodes biologiques connurent un nouvel essor, car l'on constata alors que l'extension des dommages causés par les insectes, avait suivi le développement prodigieux des moyens de transport et du trafic international. C'est ainsi qu'un grand nombre de ces parasites, qui ne possédaient originairement qu'un champ d'action restreint, avaient vu ce dernier s'agrandir terriblement, et ceci, à la faveur du transport involontaire d'un spécimen par la voie commerciale. Hélas, le plus souvent les parasites de cet insecte... « voyageur » n'avaient pas suivi le même chemin, et, débarrassé de toutes entraves, cet ennemi des cultures, n'en continuait que plus violemment son œuvre néfaste, à des centaines de kilomètres parfois de son lieu d'origine.

Dès 1868, RILEY, directeur de la station entomologique du département de l'agriculture aux Etats-Unis, eut l'idée, à la suite de l'introduction en Californie de la cochenille blanche : *Icerya Purchasi* Mask., redoutable hémiptère s'attaquant aux feuilles et aux fruits des aûrantiacés, de faire rechercher en Australie, c'est-à-dire dans le pays d'origine, les parasites naturels de cet insecte ravageur.

Les recherches aboutirent en 1868, à l'importation, puis à l'acclimatation par KÖEBELE, de deux coccinelles : *Novius Cardinalis* Muls. et *Cryptoloemus Montrouzieri* Muls. Quelques années plus tard, G. COMPÈRE en 1903, puis SILVESTRI en 1908, entreprirent la recherche des prédateurs de la fameuse mouche du fruit : *Cératilis Capitata* Wied. Si les résultats des investigations du premier furent nulles, plus heureux son confrère découvrit en Afrique équatoriale : *Opius Humilie Silv.* petit hyménoptère, qui remplissait parfaitement les conditions nécessaires à son utilisation, à savoir :

1° adaptation facile au climat de son nouveau lieu de vie.

2° être spécifiquement parasite de l'insecte envisagé.

3° dominer cet hôte et ne pas être à son tour parasité par d'autres endophages.

4° ne pas devenir parasite d'autres espèces cultivées.

Depuis, de nombreux essais furent tentés. Certains réussirent parfaitement: en 1912, l'élevage rationnel de *Novius Cardinalis* Muls. à partir de quelques spécimens envoyés en France par la station entomologique de Portici, enraya rapidement le développement d'*Icerya*

Purchasi Mask., introduit accidentellement deux années plus tôt, dans un verger de St-Jean-sur-mer (3). D'autres échouèrent : en 1933, échec dans l'acclimatation en France par BRUNETEAU et TROUVELOT de plusieurs insectes prédateurs du doryphore de la pomme de terre appartenant aux genres *Lebia* et *Périllus*.

Néanmoins, il y a lieu croyons-nous, de persévérer dans cette jeune science, qui peut en se perfectionnant, être un atout sérieux dans la lutte contre les ennemis des cultures.

En terminant ce paragraphe relatif à la lutte contre « les parasites d'importation », nous signalerons la nécessité d'instaurer en France, un contrôle sévère des produits agricoles étrangers à leur entrée sur notre sol. Ainsi s'adjoindrait aux traitements curatifs d'ordre physique, biologique ou chimique, un énergique moyen préventif. Ce dernier pourrait s'inspirer de la loi de protection des cultures au Brésil, où, des services compétents en examinant tout végétal lors de son importation, mettent un terme au développement sans cesse croissant des parasites d'origine lointaine :

Inspection à l'arrivée des denrées d'origine végétale ;

Fumigations à l'acide cyanhydrique ou au sulfure de carbone, si ces végétaux sont parasités ;

Rejet et refus d'importation des denrées provenant de pays aux prises avec diverses épiphyties.

Deux décrets visant ce but existent déjà en France :

Décret du 25 janvier 1909 exigeant la fumigation à l'acide cyanhydrique de tout végétal, autre que la vigne, importé en Algérie.

Décret du 8 mars 1932 relatif au pou de San José : Aspidiotus ou Aonidiella Perniciosus Comst. Insecte originaire de la Chine du Nord, dont l'action néfaste est double, du fait que, d'une part, il affaiblit le végétal en en suçant la sève, tandis que d'autre part, il en provoque la mort par inoculation d'une toxine qu'il sécrète (2). Ce décret interdit l'entrée et le transit en France des plantes, parties de plantes ou fruits, susceptibles d'introduire ce redoutable hémiptère sur notre sol.

C'est un début appréciable, mais l'Etat doit poursuivre son action législative dans ce sens, bien que parfois de telles mesures s'avèrent inefficaces ; nous n'en voulons que pour preuve, les *lois du 15 juillet 1878 et du 2 août 1879*, qui, bien qu'interdisant l'importation d'Amérique en France de tubercules de pommes de terre, n'évitèrent pas hélas l'introduction chez nous du doryphore.

En ce qui concerne la mise au point des méthodes de traitement utilisant des produits d'origine minérale, végétale ou animale, la collaboration du chimiste et du cultivateur, ne date que du début de ce siècle. Néanmoins, de tout temps, on s'est efforcé de combattre les ennemis des cultures, par l'emploi de diverses mixtures ou drogues simples, dont les formules et le mode d'utilisation, uniquement dictés par le hasard de la pratique, étaient purement empiriques. Déjà les Romains pratiquaient le badigeonnage à la chaux des troncs d'arbres fruitiers ; plus tard, en 1695, LA QUINTINYE, « directeur des jardins fruitiers et potagers du Grand Roi », remarquant « *que les arbres étaient assujettis à certaines infirmités qui les désolent* » préconisait comme remède

« les lessives de choses fortes, corrosives et puantes comme rue, tabac, sel, vinaigre, etc... ». Vers la fin du XVIII^e siècle, DUHAMEL-DUMONCEAU, agronome réputé, membre de l'Académie des Sciences, employait avec plus ou moins de succès « la chaux vive, la dissolution de savon dans l'eau, la suie des cheminées, la soupe d'hysope, d'absinthe et d'autres plantes très fortes et très amères ». En 1852, apparaissent les bouillies sulfocalciques, connues alors sous le nom « d'eau de Grison ». Mais de composition très variable, ces complexes à base de chaux et de soufre, n'eurent pas grande vogue en Europe. En 1879, lors de l'importation du mildiou de la vigne, originaire des Etats-Unis, MILLARDET établit le principe rationnel du traitement de ce cryptogame de la famille des Péronosporacées, par les sels de cuivre, dont l'action anticryptogamique avait été mise fortuitement en évidence, par l'innocuité de certaines souches montées sur échalas sulfatés.

De nos jours, l'étude scientifique de ces divers traitements, a permis tout en dévoilant le processus d'action et en établissant des procédés d'application plus efficaces, d'éviter certaines erreurs du genre de celle relatée par le D^r J. COFMAN NICORESTI : « le sulfate de cuivre utilisé empiriquement contre le mildiou, était censé posséder une action anticryptogamique. En réalité, il n'entrave le développement du champignon, qu'en créant sur la surface traitée une réaction acide ($\text{pH} < 7$) impropre à la vie du parasite. De ce fait, l'addition de chaux à la bouillie loin de présenter un avantage quelconque, est nuisible, car en neutralisant la réaction acide de la solution, elle relève le pH ».

En s'adressant à la science, si l'agriculture a augmenté le nombre de ses antiparasites, elle a aussi adjoind aux substances déjà utilisées, en général peu nocives vis-à-vis de l'homme, des poisons plus ou moins violents parmi lesquels les arsenicaux, la nicotine, le phosphure de zinc et tout récemment les insecticides gazeux tels que l'acide cyanhydrique et la chloropicrine. De ces derniers, l'acide cyanhydrique ou acide prussique est de beaucoup le plus dangereux. La mise au point de son emploi en agriculture a été l'œuvre de Ph. Q. VIOLI (137) en mars 1925, et l'Etat français a soumis son utilisation à une réglementation rigoureuse qu'édicte l'*arrêté du 20 juillet 1938*, se rapportant à la désinfection des végétaux sur pied. L'article 3, stipule notamment que l'opération ne peut avoir lieu, qu'en présence d'un agent du service de la police phytosanitaire, et n'être pratiquée par des entreprises agréées par le ministère de l'agriculture. Ces précautions paraissent être suffisantes momentanément pour éviter tout accident mortel, cet insecticide gazeux étant du reste d'un emploi encore peu répandu, en France tout au moins (assez utilisé en Allemagne). Il n'en est pas de même pour la nicotine, cet alcaloïde du tabac que la pharmacopée française a inscrit à son tableau A, et dont l'action toxique sur les êtres supérieurs, est des plus dangereuses (40 mgr. tuent un homme). A l'état pur, c'est un liquide incolore, à odeur suffocante, dont la vente est interdite en France. Utilisée couramment en tant qu'insecticide, on la trouve dans le commerce, sous forme d'extraits à base de sulfate de nicotine, et de solutions titrées, dont la vente est d'autant plus libre que la loi prévoit une dé-

rogation pour ces dernières contenues en bidons plombés, qui peuvent « ne pas être conservés sous clé à l'écart des autres ». Cependant, nous ne saurions trop insister, sur le danger qu'il existe à laisser vendre par n'importe quel commerçant rural, tels qu'épiciers ou grainetiers, ces solutions, dont la teinte provoque souvent, malgré l'odeur caractéristique, des méprises fatales avec le vin. Nous citerons comme exemple, le cas de double intoxication mortelle, relaté par le professeur GUILLAUME (65) survenu en Alsace en juin 1936. Un pharmacien n'aurait certes pas délivré ce produit dans des canettes de bière, et aurait de plus revêtu chaque bouteille des étiquettes rouges nécessaires. Ainsi deux vies humaines auraient pu être épargnées... après bien d'autres. N'est-ce pas suffisant, pour amener de la part des pouvoirs publics, une réforme aussi nécessaire que désirable, qui réserverait le monopole de la vente de ce produit uniquement aux pharmaciens ?

En ce qui concerne le phosphure de zinc, la fabrication en est régie par la *loi du 19 juillet* 1895. De plus, sa vente en est interdite à l'état pur, le pharmacien étant seul qualifié, par la *loi du 1^{er} février* 1933 pour le délivrer sous forme d'appât empoisonné, dont la responsabilité de fabrication lui incombe. La mise au point de ces appâts est l'œuvre du professeur E. MALONETTI, et la formule préconisée est selon STOQUER (128) :

riz sec	100 gr.
phosphure de Zn	5 gr.

Restent enfin, les produits arsenicaux. Les propriétés toxiques de l'As vis-à-vis de l'homme et des animaux

supérieurs, sont connues depuis la plus haute antiquité. THÉOPHRASTE, dès le 3^e siècle avant Jésus-Christ, recommandait d'utiliser contre les insectes, des poudrages à base d'orpiment (As_2S_3). PLIN L'ANCIEN, au début de notre ère, cite le réalgar (As_2S_2) dans ses écrits. Néanmoins, ce fut sous la forme « d'arsenic blanc » (anhydride arsénieux As_2O_3), qu'il fut utilisé jusqu'au début du XIX^e siècle pour la confection des appâts empoisonnés, destinés à la destruction des animaux malfaisants et des rongeurs. C'est vers 1850, que les composés arsenicaux furent employés pour la première fois aux Etats-Unis, sous forme d'un mélange pulvérulent, utilisé à l'état sec, et constitué par le résidu de la fabrication de la fuschine. Ce sous-produit, qui portait alors le nom de « Pourpre de Londres », était composé d'arséniate de magnésium et d'arsénite de chaux. Il fut utilisé contre le doryphore. En 1888, M. Grosjean, inspecteur général de l'enseignement agricole en France, en conseilla l'utilisation dans notre pays, au retour d'un voyage en Amérique ; mais, notons d'ores et déjà que ce premier insecticide arsénié, bien que dilué au 1/100^e par addition de plâtre lors de son épandage, était employé avec de grandes précautions, puisqu'il était prescrit, que l'ouvrier chargé de cette besogne, devait marcher à reculons durant l'opération, et de telle façon, qu'il eut constamment le vent dans le dos. Dès lors, malgré leur très grande toxicité, l'emploi des arsenicaux n'a cessé de se développer, ceci du fait de l'absence de produits inoffensifs par rapport à l'homme, justifiant d'un pouvoir nocif égal au leur, vis-à-vis des insectes rongeurs parasitant les cul-

tures. Tour à tour, furent essayés puis lancés sur le marché :

le vert de Paris en 1867 :

les arséniates de Pb en 1892 (« gypsine » de l'américain MOULTON).

D'outre-Atlantique, nous parvinrent encore :

l'arséniate de baryum (KIKLAND en 1896) ;

l'arséniate de chaux (PICKERING en 1907).

Enfin, plus récemment, plusieurs grandes firmes françaises mirent au point un arséniate d'alumine, dont l'emploi se généralise de plus en plus. Nous faisons abstraction dans ce bref historique des arsénicaux solubles dont l'utilisation fort répandue en Amérique, est interdite en France, mises à part certaines dérogations légales sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

Devant la vogue sans cesse grandissante de ces toxiques, l'Etat dès 1846, sans vouloir cependant en interdire l'usage, en limita l'utilisation par diverses mesures législatives, dont l'exposé fera l'objet de notre deuxième chapitre.

CHAPITRE II

LEGISLATION DES SUBSTANCES TOXIQUES EN GÉNÉRAL ET DES ARSENICAUX EN PARTICULIER UTILISÉS EN AGRICULTURE

L'ordonnance royale du 29 octobre 1846 prescrivait :

TITRE II.

Art. 8. — L'As et ses composés, ne pourront être vendus pour d'autres usages que la médecine, que combinés avec d'autres substances. Les formules de ces préparations seront arrêtées sous l'approbation de notre Ministre secrétaire d'Etat de l'Agriculture et du Commerce, savoir : pour la destruction des animaux nuisibles..., par l'école de Pharmacie.

Art. 9. — Les préparations mentionnées dans l'article précédent ne pourront être vendues ou délivrées que par les pharmaciens et seulement à des personnes connues et domiciliées. Les quantités livrées, ainsi que le nom et le domicile des acheteurs, seront inscrits sur le registre spécial dont la tenue est prescrite par l'art. 6.

Art. 10. — La vente et l'emploi de l'As et de ses composés sont interdits pour le chaulage des grains... et la destruction des insectes.

TITRE III.

Art. 11. — Les substances vénéneuses doivent toujours être tenues par les commerçants, manufacturiers et pharmaciens dans un endroit sûr et fermé à clé.

Les contraventions à cette ordonnance royale tombaient sous *la loi du 19 juillet 1845* sur la vente des substances vénéneuses.

Par la suite, il fallut attendre le *décret du 14 septembre 1916* pour voir apporter quelques modifications à l'ordonnance royale ci-dessus. Ces dispositions nouvelles visaient à la répartition des substances toxiques en trois tableaux, A, B, C. Le chapitre 1 du titre I avait trait au régime des substances du tableau A lorsqu'elles étaient destinées au commerce, à l'industrie ou l'agriculture.

Art. 2, relatif à la déclaration du commerce des substances du tableau A.

Art. 3, relatif à la conservation sous clé de ces produits (sauf les solutions titrées de nicotine renfermées en bidons scellés).

Art. 4, relatif à l'étiquetage des récipients renfermant les dites substances.

Art. 5, interdiction d'utiliser une forme médicamenteuse quelconque pour la délivrance des dites substances si elles sont destinées à d'autres usages que celui de la médecine.

Art. 6, relatif à la tenue d'un registre de vente.

Art. 7, interdiction de délivrer ces substances sans échange d'un reçu mentionnant :

l'adresse de l'acheteur ;

l'usage auquel il les destine, si la profession de ce dernier n'implique pas l'emploi des substances demandées.

Art. 8. Les substances du tableau A destinées à la destruction des parasites nuisibles à l'agriculture, ne peuvent être délivrées que mêlées à des matières odorantes et colorantes suivant formule du Ministère de l'Agriculture.

Art. 9 et 10, interdiction d'utiliser ces substances parasitocides dans les cultures maraîchères et fourragères. Pour toute autre culture, des décrets spéciaux fixeront les époques, les conditions d'emploi et les précautions à prendre vis-à-vis des produits arsénicaux.

Art. 11, interdiction de vente et d'emploi des composés arsénicaux solubles pour la destruction des parasites nuisibles à l'agriculture ainsi que pour la destruction des mouches. La vente et l'emploi des produits à base d'As, de Pb et Hg sont interdits pour la destruction des mauvaises herbes.

Art. 12, les substances du tableau A destinées à la destruction des rongeurs ne peuvent être délivrées que mêlées à 10 fois au moins leur poids de substance inerte et additionnées de matières colorantes intenses, noires, vertes ou bleues.

Les contraventions à ce décret tombaient sous le coup de la loi du 13 juillet 1916.

Le décret du 15 septembre 1916 venait fixer, en même temps que la formule admise pour la mise en vente des composés arsénicaux destinés à la destruction des parasites nuisibles à l'agriculture, les époques où le traitement était autorisé pour chaque culture, ainsi que les précautions auxquelles étaient tenus les usagers de ces denrées.

Art. 1. — Formule arrêtée par le Ministère de l'Agriculture pour la délivrance des composés arsénicaux insolubles :

Produits arsénicaux insolubles	1.000 gr.
Pyridine ou phénol brut ou nitrobenzine..	20 gr.
Vert sulfoconjugué	2 gr.

Art. 2. — Les traitements par les composés arsénicaux sont interdits dans les vignes, vergers et autres plantations où sont faites des cultures intercalaires, maraîchères, potagères ou fruitières à basse tige.

Vignes : Les traitements par ces composés sont autorisés en viticulture à partir du début de la végétation ; ils ne pourront être appliqués après la floraison.

Arbres fruitiers : Les dits traitements ne sont autorisés que pour les pommiers, poiriers et pruniers. Ils seront suspendus pendant la floraison, pourront être repris après celles-ci, mais devront cesser 15 jours après.

Betteraves : Les betteraves pourront être traitées par les composés arsénicaux, mais le traitement devra cesser un mois après le démariage ou le repiquage.

Oseraies et pépinières : Les oseraies et les pépinières d'arbres ou d'arbustes ne portant pas de fruits comestibles, pourront être soumis en tout temps aux traitements par les dits composés.

Art. 3. — Relatif à la conservation à la ferme de ces produits en armoires ou locaux fermés à clé, à leur manipulation et aux précautions d'hygiène qu'entraînent leur usage.

L'arrêté du 7 juillet 1922, modifiait comme ci-dessous les dates autorisées pour les traitements :

Art. 2. — Les traitements par les composés arsénicaux en pulvérisations et en badigeonnages sont autorisés :

Vignes : De la fin des vendanges jusqu'à la fin de la floraison.

Pommiers, poiriers, pruniers, pêchers : De l'époque qui suivra la récolte totale des fruits, jusqu'à 5 semaines après la floraison.

Cerisiers, abricotiers, amandiers : De l'époque qui suivra la récolte totale des fruits jusqu'à la fin de la floraison.

Oliviers : Du 1^{er} juin au 1^{er} octobre.

Betteraves : Jusqu'à un mois après le démariage ou le repiquage.

Osiers : En tous temps.

Arbres et arbustes de pépinières : En tous temps, mais à la condition qu'ils ne portent aucun fruit destiné à être consommé.

Tabac : Avant la transplantation.

Pommes de terre : Jusqu'à une semaine avant l'arrachage.

Décrets et arrêtés étaient eux-mêmes portés à la connaissance des agriculteurs par l'instruction du 10 Août 1922 qui préconisait notamment :

I. RENSEIGNEMENTS A L'USAGE DES AGRICULTEURS.

« L'emploi des préparations contenant de l'As, est rigoureusement interdit en agriculture, ainsi que pour la destruction des mauvaises herbes dans les allées des jardins, dans les cours et les terrains de sports. Par exception :

a) La destruction des parasites sera autorisée à l'aide de préparation renfermant de l'As sous la forme de composés insolubles, aux époques désignées par l'arrêté vu ci-dessus.

Les composés arsénicaux insolubles, destinés à ces traitements, ne peuvent être délivrés par les droguistes et fabricants, qu'après avoir été fortement colorés et odorisés, ils se présentent sous forme de pâtes ou de poudres.

b) La destruction des sauterelles, fourmis, rongeurs, taupes et bêtes fauves est autorisée à l'aide de composés arsénicaux solubles, mais comme ceux-ci sont plus dangereux que les composés insolubles, leur vente et leur emploi ont été entourés de plus de précautions. C'est ainsi qu'ils ne peuvent être vendus aux agriculteurs que par les pharmaciens, et que ceux-ci ne peuvent les délivrer qu'après les avoir mélangés à 10 fois au moins leur poids de substance inerte. De plus, le mélange doit être coloré avec une matière colorante intense noire, verte ou bleue. »

A ce paragraphe était adjoint diverses formules de préparations arsenicales relatives à la destruction

*du doryphore de la pomme de terre (arséniate de Pb),
du carpocapse du pommier (arséniate de Pb),
des sauterelles (acide arsénieux),
des fourmis d'Argentine (arséniate de soude).*

II. RENSEIGNEMENTS A L'USAGE DES FABRICANTS ET DES COMMERÇANTS

Il était rappelé dans ce chapitre les précautions de coloration, d'odorisation et d'étiquetage se rapportant à la délivrance de tous composés arsenicaux insolubles.

III. PRÉCAUTIONS A PRENDRE PAR LES AGRICULTEURS

« Les préparations arsenicales doivent être conservées dans des armoires ou des locaux fermés, dont les employeurs (chefs d'exploitation ou leurs représentants) auront seuls la clef.

Quel que soit l'état sous lequel on les emploie, les dites substances ne pourront être maniées directement avec les mains nues. Elles ne seront en aucun cas répandues à l'état sec sur les plantes.

En dehors des manipulations, les récipients contenant les préparations arsenicales (baquets, cuves, etc...) devront toujours être maintenus fermés à l'aide d'un couvercle.

Les ustensiles ou objets qui auront servi à la manipulation ou à la pulvérisation de ces préparations seront nettoyés par lavage à l'eau ; ils ne devront pas subir de grattage à sec. Il en sera de même pour les appareils à pulvérisation.

Les employeurs sont tenus de mettre à la disposition du personnel chargé des pulvérisations, soit des masques, soit tous autres moyens de protection efficace des voies respiratoires.

Ils lui fourniront des vêtements ou blouses servant exclusivement à ce travail et pouvant être serrés au col et aux poignets ainsi que des gants imperméables.

Ils assureront un lavage fréquent des vêtements et des gants.

Il est interdit de laisser les ouvriers prendre leur nourriture sans avoir quitté leurs vêtements de travail et sans s'être préalablement lavé au savon les mains et le visage.

Les objets nécessaires à ce lavage, tels que récipients à robinet contenant de l'eau, cuvettes et savon, seront mis à la disposition des ouvriers sur les lieux mêmes du travail, de façon à ce que chacun d'eux puisse se laver avec de l'eau propre.

Les ouvriers ne devront pas fumer pendant le travail.

Les résidus des manipulations des produits arsénicaux, tels que fonds de récipients ou de cuves, les eaux de lavage, devront être recueillis avec soin et enfouis dans le sol, de façon à éviter que les produits arsénicaux soient entraînés dans les cours d'eau, les sources, mares ou abreuvoirs.

Les instruments hors d'usage, ayant servi à ces manipulations, seront soigneusement lavés avant d'être mis au rebut.

Les feuilles qui auront subi un traitement aux produits arsénicaux ne pourront servir à présenter, envelopper ou expédier aucune substance alimentaire.

Elles ne devront pas non plus servir, en aucun cas, à l'alimentation du bétail.

Les employeurs sont tenus de porter les prescriptions qui précèdent à la connaissance de leur personnel et d'en assurer l'exécution sous leur propre responsabilité.

Ces dispositions seront affichées dans les exploitations agricoles où l'on emploie les produits arsénicaux.

La loi du 25 février 1928, modifiait encore une fois les époques d'application des traitements arséniés. On lit à l'article 2 :

Vignes. — De la fin des vendanges jusqu'au début de la véraison.

Pommiers, poiriers, pêchers, amandiers. — De l'époque qui suit la récolte totale de fruits jusqu'à la fin de la floraison.

Enfin le décret du 9 novembre 1937 augmentait les précautions à prendre vis-à-vis des produits du tableau A en interdisant la délivrance de ces derniers dans un récipient portant la marque d'un produit alimentaire quelconque.

En résumé, de cet ensemble de lois, décrets, arrêtés, on peut dégager les conditions principales suivantes: l'emploi des substances toxiques du tableau A en général et des composés arséniés insolubles en particulier, sont réservés uniquement à la destruction des parasites de l'agriculture. Ceci, à des dates bien déterminées pour chaque culture. Mais en aucun cas, l'épandage ne peut avoir lieu à l'état sec sur les plantes. En d'autres termes,

le « poudrage » arsenical fort utilisé dans certains pays étrangers (E.U.) est formellement interdit en France.

Toutefois tout récemment par *l'arrêté du 1^{er} août 1938*, l'emploi des poudrages à l'arséniate de chaux a été autorisé et codifié pour le traitement du doryphore de la pomme de terre. L'époque prescrite par la loi, s'étend depuis la sortie des pousses, jusqu'à une semaine avant l'arrachage.

Quant aux arsénicaux solubles, leur usage est totalement proscrit à quelques exceptions près, prévues par la loi.

LISTE DES SUBSTANCES VÉNÉNEUSES
UTILISÉES EN AGRICULTURE
ET SOUMISES A LA LOI RÉGISSANT LES PRODUITS

1° du tableau A (toxique)

Acide arsénieux.
Acide cyanhydrique.
Arséniates et arsénites.
Cantharides entières, poudre et teinture.
Cantharidine et ses sels.
Cyanures métalliques.
Fève de St-Ignace.
Nicotine et ses sels.
Noix vomique, poudre, extrait, et teinture.
Phosphure de zinc.
Strychnine et ses sels.
Vératrine et ses sels.

2° du tableau C (à séparer)

Composés organiques de l'As.
Crésylol et crésylate de soude.
Dinitrophénols.
Fluosilicates métalliques solubles.
Fluosilicates métalliques insolubles et les produits qui
en contiennent plus de 25 %.
Formaldéhyde (formol).
Lessive de soude.
Pâtes phosphorées.
Phénols et phénates.
Scille, poudre, extrait et teinture.
Soude caustique.
Tétrachlorure de carbone.
Trioxyméthylène.

CHAPITRE III

PRINCIPAUX ARSENIKAUX UTILISÉS EN AGRICULTURE

Nous avons vu dans la partie législative de notre ouvrage, que seul l'usage des arsénicaux insolubles était autorisé en France, pour la destruction des parasites des cultures : l'emploi des autres composés, étant prohibé à quelques exceptions et tolérances près.

Néanmoins, afin de faire un exposé complet, nous citerons tous les arsénicaux tant solubles qu'insolubles, en mentionnant pour chacun, les avantages et les inconvénients que présentent leur emploi en tant qu'insecticide.

1° LES ARSÉNICAUX SOLUBLES

Leur utilisation est rigoureusement interdite en France en tant que parasiticide, car leur solubilité leur permettrait d'imprégner profondément la cellule même des végétaux, entraînant de ce fait, un terrible danger pour le consommateur. De plus, par infiltration, ils pourraient souiller les eaux de source et les puits voisins des terrains sur lesquels ils seraient épandus.

Les principaux arsénicaux solubles sont :

a) L'acide arsénieux ou anhydride arsénieux ou « arsenic blanc ».

De formule As_2O_3 . C'est le plus toxique des sels d'As. La dose minima mortelle, pour un être humain, varie entre 0 gr. 02 et 0 gr. 03.

Sa manipulation étant dangereuse, son emploi est interdit en France. Toutefois, son action nocive sur les rongeurs étant radicale, le ministère de l'agriculture le fait figurer dans une formule d'appât empoisonné, destiné aux sauterelles (*Instruction du 10 Août 1922*).

Acide arsénieux	5 à 10 kg.
Son	100 kg.
Sel	5 kg.
Mélasse	20 litres
Eau	20 litres
Matière colorante, noire, verte ou bleue	
q. s. pour coloration intense.	

b) Arséniate de soude.

Existe sous deux formes : l'une, de formule $\text{AsO}^4\text{Na}^{11} + 8 \text{H}^2\text{O}$, ou orthoarséniate dissodique, très toxique, très pur, d'usage surtout industriel. Titre environ 60 % en As^2O^3 .

L'autre, de formule $\text{AsO}^4\text{Na}^3 + 12 \text{H}^2\text{O}$, très soluble aussi, mais moins pur et moins coûteux.

Son emploi fut longtemps légalement interdit et il n'était d'ailleurs utilisé que pour la fabrication des arsénates de Pb. Depuis *l'instruction* du 10 Août 1922, il figure dans la formule d'un sirop empoisonné publié par le ministère de l'agriculture, et destiné à la destruction des fourmis d'Argentine : *Iridomyrmex Arrogans* (variété : *humilis Santchi*).

Sucre blanc roux	1.000 gr.
Eau	500 gr.
Benzoate de soude	1 gr.
Acide tartrique	1 gr.
Arséniate de soude	3 gr.
Talc	3 gr.
Matière colorante, noire, verte ou bleue	
q. s. pour coloration intense.	

La préparation de cet appât, est, aux termes de la loi, réservée aux pharmaciens, qui en ont de ce fait l'entière responsabilité.

D'autre part, mentionnons que l'usage de ce sel, est autorisé pour le traitement des vergers d'oliviers durant l'époque qui va du 1^{er} juin au début de la véraison.

c) **Arsénite de soude.**

Pouvoir toxique élevé, mais très fugace, comme la plupart des arsénicaux solubles, car, les eaux de pluie et la rosée, le font rapidement disparaître. De plus, il brûle gravement le feuillage. Nous citerons cependant son utilisation « en marge de la loi » dans la lutte contre la Pyrale de la vigne (*Sparganothis Pilleriana Schiff.*) et les chrysalides de *Cochylis* et d'*Eudemis*.

D'après F. PICARD, professeur à l'Ecole Nationale d'agriculture de Montpellier, ce produit, utilisé en traitements d'hiver dans le but de pénétrer dans l'écorce des arbres et de détruire les insectes hivernant entre bois et écorce, ne donne pas de grands résultats ; en plus de sa toxicité, bien supérieure vis-à-vis de l'homme à celle de l'arséniate de Pb, il présente sur ce dernier, le grave inconvénient d'être caustique vis-à-vis du végétal.

On l'utilise en outre, comme matière première, pour la fabrication de nombreux composés arsénicaux insolubles.

d) **Arséniate de potasse.**

Pas d'application notoire en agriculture.

2° LES ARSÉNICAUX INSOLUBLES

a) Arsénite de cuivre ou vert de Scheel.

De formule $\text{Cu}^2\text{As}^2\text{O}^5$, inusité de nos jours en tant qu'insecticide, car, ses suspensions répandues sur les plantes, libèrent de l'As soluble, qui occasionne de graves brûlures au feuillage.

Il fut autrefois conseillé dans le traitement de la vigne sous forme de bouillie mixte cupro-arséniée (bouillie Gaillot).

b) Acéto-arsénite de cuivre ou vert de Paris ou vert de Schweinfurt.

Acétate double d'As et de cuivre, comprenant environ
60 % d' As^2O^3

30 % de CuO et de 1, 5 à 4,5 % d'As libre.

Il se présente sous l'aspect d'une poudre verte ou noire (dans ce cas, la teinte est due à un produit inerte que l'on a adjoint afin d'empêcher l'utilisation de ce sel en tant que colorant). Très usité autrefois, on lui préfère de nos jours, d'autres arsénicaux moins coûteux, ceci pour diverses raisons, parmi lesquelles nous devons mentionner sa causticité vis-à-vis du feuillage, ceci étant dû à l'As libre qu'il contient. Un autre inconvénient, est l'altération rapide de sa valeur insecticide; la persistance de cette dernière étant liée aux conditions atmosphériques et à sa constitution chimique assez inconstante d'ailleurs.

Toutefois, il faut mentionner à décharge que l'extrême finesse des acéto-arsénites modernes (*Urania grün*) permet d'obtenir des suspensions assez stables, dont le pouvoir nocif sur les insectes est très accusé, le suc digestif de ces derniers libérant rapidement l'As, dont l'effet toxique vient s'ajouter à celui de l'As déjà libre normalement. Il serait même, d'après UVAROW, supérieur à celui de l'arséniate de chaux, mais son prix de revient élevé rend son emploi impossible sur une grande échelle. ESCHERICH, en préconise l'emploi sous forme de bouillie chaulée contre la Pyrale de la vigne. Notons en terminant que si ce produit est peu en faveur en Europe, les Américains l'utilisent couramment en poudrages contre l'Anthonome du cotonnier. Ce composé est alors répandu par avion sous forme d'un mélange à base de chaux et de farine.

c) Les arséniates de plomb.

Ils constituent plus de 80 % des arsénicaux utilisés par l'agriculture française.

1° *L'arséniate diplombique ou arséniate acide de plomb de formule AsO^4PbH .*

C'est de beaucoup le plus utilisé. Il constitue la base de la plupart des préparations commerciales que l'on trouve sur le marché français et étranger. C'est sur lui que porteront les recherches constituant la dernière partie de cet ouvrage. Comme tout arséniate, l'usage en est interdit en France à l'état pulvérulent, et de plus, en tant que produit arsenical insoluble, la loi n'en auto-

rise la vente pour l'emploi agricole que sous forme de pâte colorée et fortement odorisée.

Voici la formule légale déterminant la composition de ces pâtes.

Produits arsénicaux insolubles 1.000 gr.
 Pyridine ou phénol brut
 ou nitrobenzine 20 gr.
 Vert sulfoconjugué 2 gr.

Ces pâtes contiennent en outre 45 à 50 % d'eau, et on les délaye à raison de 0,5 à 1 %, lors de leur emploi sous forme de bouillies aqueuses, que l'on utilise en général en traitements de printemps.

Dans un arséniate diplombique de bonne qualité, la teneur en As total (As^2O^5) doit osciller entre 31 et 33 %.

Le rapport : $\frac{\text{teneur en As}^2\text{O}^5 \text{ total}}{\text{teneur en oxyde de Pb}}$ doit être voisin de 2,

et l'As libre ne doit pas dépasser 0,3 %. Ce dernier étant soluble, sa présence explique que tout arséniate diplombique, bien que qualifié d'insoluble, a un coefficient de solubilité dans l'eau différent de 0.

Voici les résultats d'une série d'analyses effectuées sur divers arséniates diplombiques du commerce, due aux auteurs Américains COOK et MAC INDOO.

As ² O ⁵ %			Oxyde de Pb %
Total	Soluble		
Arséniate diplombique :			
en poudre N° 2....	31,55	0,24	62,95
N° 38...	32,47	0,46	64,29
en pâte N° 4....	32,30	0,42	64,50
N° 48...	32,09	0,67	63,41

Le rapport entre cet As soluble, constitué par As^2O^5 à l'état libre, et l'As total, représente le degré, ou coefficient, de solubilité de l'Arséniate diplombique considéré. Il doit être très faible chez un bon produit, afin de réduire au minimum les possibilités de brûlures du feuillage par l'As libre. Notons toutefois, que selon Mac DONNEL et SMITH (43) il y a, à la longue, transformation de l'arséniate diplombique par les agents atmosphériques, l'action de CO^2 de l'air, sur le radical acide préexistant transformant tout d'abord le sel diplombique en arséniate triplombique neutre. L'hydrolyse se poursuivant ce produit devient de plus en plus basique et de ce fait, de plus en plus soluble, donc caustique. Mentionnons cependant, que ce phénomène de « carbonatation », général chez tous les arsénicaux, est d'autant plus marqué que le composé est basique. Notre arséniate diplombique est donc grâce à sa fonction acide plus résistant, il subsistera plus longtemps sur les plantes.

2° *L'arséniate triplombique ou arséniate neutre de Pb ou arséniate basique de Pb de formule $(\text{As}^2\text{O}^4)^2\text{Pb}^3$.*

Utilisé jusqu'en 1914, il est de nos jours entièrement supplanté par l'arséniate diplombique dans la composition des bouillies arsénicales, car il est de qualité nettement inférieure par rapport à ce dernier. Sa réaction de formation à partir de l'arséniate de soude et de l'acétate de Pb est du reste assez complexe. Elle aboutit à un mélange assez mal défini, comprenant en outre, de l'arséniate diplombique. Néanmoins, cette formule est utilisée, par certains viticulteurs de l'Afrique du Nord, pour la préparation extemporanée de bouillies par la

méthode dite « de double décomposition ». Ce procédé, bien qu'illégal, puisqu'il comporte la manipulation d'un arséniate soluble, donne de bons résultats, contre les insectes phytophages de la vigne : eudémis, cochylis, pyrale et altise.

d) **Les arséniates de chaux ou arséniates de calcium.**

Résultant de la combinaison de la chaux avec l'acide arsénieux, leur composition n'est pas toujours très nettement définie. Ils contiennent, le plus souvent, une assez forte quantité d'As libre, dont on s'efforce de neutraliser l'action caustique vis-à-vis des plantes par l'apport d'un grand excès de chaux. Ils sont peu coûteux, mais leur efficacité est brève, n'ayant pas, du fait même de leur alcalinité, la stabilité de l'arséniate diplombique.

Examinons successivement les divers arséniates de chaux :

1° *L'arséniate dicalcique* de formule $\text{CaHAsO}_4, \text{H}^2\text{O}$.

Il contient environ

52 % d' As^2O^3

28 % d'oxyde de calcium.

Sa suspension dans l'eau est très instable, car il est sujet au phénomène de la « rupture », qui libère une grande quantité d'As soluble, d'où brûlure du feuillage. L'addition d'une forte quantité de chaux le « stabilise ». Néanmoins, il est peu utilisé.

2° *Le méta-arséniate de calcium*, de formule $\text{Ca}(\text{AsO}^3)^2$.

Celui-ci est trop stable, et, ne pouvant libérer de l'As, même en présence du suc gastrique des insectes, Cook

et MAC INDOO en déconseillent l'utilisation en agriculture.

3° *L'arséniate tricalcique*, de formule $\text{Ca}^2(\text{AsO}_4)^2$.

C'est de beaucoup l'arséniate de chaux le plus utilisé, car si lors de sa préparation, à partir de l'acide arsénieux, on opère en présence d'un excès de chaux, on obtient un composé chimiquement très stable. Malheureusement, il est fort sujet au phénomène de « carbonatation », qui le transforme en carbonate de calcium d'une part, tandis que As_2O_5 caustique, est libéré d'autre part, d'où brûlure du feuillage et décomposition du produit, ce qui en diminue la durée d'efficacité.

Au sujet de cette « carbonatation », ROBINSON (112), a démontré que CO_2 provenant de la respiration même de la plante, en était le principal facteur.

La teneur en As de l'arséniate tricalcique est de 40 à 50 %, soit le double de celle de l'arséniate diplombique. Aussi son pouvoir toxique, bien que n'étant pas constant selon Paillot (99), est-il très élevé. Ceci, joint à son prix de revient relativement bas, en a fait un produit d'usage courant aux Etats-Unis pour le poudrage insecticide par autos et avions des plantations de coton. Sans adopter en France ces procédés d'épandage, qui pour être ultra-modernes, n'en sont pas moins... « ultra-dangereux », la loi autorise et réglemente par *l'arrêté du 1^{er} août 1938*, le poudrage des pommes de terre à l'aide d'arséniate de chaux pour lutter contre les invasions de Doryphore. RAUCOURT et DUPOUX (107) se sont inquiétés de la contamination possible des cultures voisines par l'As, lors de ce traitement. Il résulte de leurs travaux, que si durant l'opération du poudrage, le vent est inférieur à 1 mètre

seconde (vitesse maximum prévue par la loi), il n'y a aucun danger vis-à-vis des cultures voisines même rapprochées (10 mètres), la marge de sécurité étant suffisante pour en assurer la protection, même avec des vents de vitesse plus élevée.

e) **L'arséniate d'alumine.**

L'arséniate d'alumine, de formule théorique AlAsO_4 . Nouveau venu, d'origine française, dans l'arsenal phytopharmaceutique. Il est d'un prix de revient assez bas, et joint à un pouvoir toxique élevé, une insolubilité parfaite. De plus, étant un sel d'As d'un métal trivalent, le gaz carbonique ne présente vis-à-vis de lui aucune affinité, l'As étant alors incapable de précipiter sous une forme soluble par formation d'un carbonate neutre ou basique d'As. Ceci assure donc le végétal de l'innocuité parfaite de ce sel à son égard. On le trouve dans le commerce sous forme de pâtes et de poudres titrant respectivement environ de 16 à 30 % d' As_2O_5 et ne contenant que des traces infinitésimales d'As soluble. On l'utilise en bouillie titrant 0,5 % en traitement d'hiver (une teneur de 1 % pouvant provoquer malgré tout des brûlures, suivant PAILLOT).

f) **L'arséniate de zinc.**

L'arséniate de zinc contenant 40 % environ d' As_2O_3 . Etudié en Amérique, mais non utilisé.

g) **L'arséniate de magnésium.**

L'arséniate de magnésium, contenant 32,12 % d' As_2O_5 dont 1,25 % d'As libre. Très sujet à la carbonatation,

donc, très toxique pour les végétaux, il n'est pas de ce fait, utilisé.

h) **Arséniate de baryum.**

L'arséniate de baryum, de formule $Ba^3As^2O^8$. Il titre
33,72 % d' As^2O^3
59,7 % de Ba.

Malgré sa grande toxicité, son emploi ne se généralise pas.

**MODE D'ACTION ET D'ÉPANDAGE
DES ARSÉNICAUX**

Les nombreux insecticides auxquels nous avons fait allusion dans le premier chapitre, agissent de diverses façons, et ceci suivant leurs propriétés physiques ou chimiques.

Les uns ayant la possibilité d'imprégner les tissus, dérèglent de ce fait la vie de la cellule animale, sur laquelle ils se sont fixés de façon indélébile. Ce sont les colorants organiques, dont l'application à la phytopharmacie est due à A. MEYER, qui, en 1890 mit au point l'Antinonine à base de dérivés nitrés du crésol. De nos jours, ces produits constituent la matière première d'un grand nombre de spécialités, et connaissent une très grande vogue [130].

D'autres insecticides, agissent en asphyxiant le parasite, grâce à la pellicule imperméable à l'air dont ils l'enrobent ; ils sont constitués par toute la gamme des

suspensions huileuses, utilisant les huiles de houille, de pétrole, (White oil), les huiles végétales et même animales (Fisch et Wale Oil). Ces produits présentent le très grave inconvénient d'entraîner parfois l'asphyxie du végétal avec celle de ses parasites.

La 3^e catégorie de produits agit soit par contact de vapeur (insecticides gazeux), soit par ingestion. C'est à cette dernière que se rattachent les arsénicaux. Le problème de leur utilisation consiste donc à en assurer une diffusion homogène sur toute la partie du végétal, de façon à ce que l'insecte soit obligé d'en ingérer une dose mortelle lorsqu'il attaquera la tige, la feuille, ou le fruit de ce dernier.

Si l'on fait exception des procédés de poudrage interdits en France, en ce qui concerne l'As (sauf avon-nous vu pour le traitement du Doryphore), les arsénicaux insolubles sont en général employés sous forme de suspensions appelées « bouillies », préparées à partir des pâtes arsénicales trouvées dans le commerce. L'épandage sera assuré par des appareils à pression dits « pulvérisateurs ».

Dans la formule de ces bouillies, on trouve, aux côtés des pâtes arsénicales les mélanges les plus divers, destinés à assurer, ou à augmenter l'adhérence du produit sur les végétaux, ceci en dépit des agents atmosphériques. Les substances utilisées dans ce but sont dénommées « adhésifs » et « mouillants ». Les principales sont :

La bile.

Les savons alcalins et résineux.

La caséine et le caséinate de soude, de formule :

caséine	100 gr.
soude	15 gr.

la résine et le résinate de soude, de formule :

soude	70 gr.
colophane	500 gr.
pétrole	0 l. 5
eau	0 l. 25

les sels de soude : carbonate et bicarbonate
divers produits résultant de la sulfonation des alcools
gras
certains dérivés aminés et naphtaléniques.

Les principales formules de bouillies arsenicales sont :

1° *Bouillies à l'acéto-arsénite de cuivre.*

FORMULE I :

acéto-arsénite de cuivre	100 à 300 gr.
chaux éteinte	1.000 gr.
eau	1 hecto

FORMULE II :

acéto-arsénite de cuivre	150 gr.
bouillie bordelaise alcaline (avec fort excès de chaux)	2 hectos

FORMULE III :

acéto-arsénite de cuivre	100 à 200 gr.
bouillie bourguign. à 1 ou 3 % ...	1 hecto

2° Bouillies à l'arséniate de Pb.

FORMULE I :

arséniate diplombique	300 à 800 gr.
bouillie bourguignonne	1 hecto

FORMULE II (préconisée par le ministère de l'agriculture dans l'instruction du 10 août 1922 contre le doryphore).

pâte ou poudre à l'arséniate de Pb	1.500 gr.
mélasse	1.000 gr.
eau	1 hecto

FORMULE III (préconisée par la même instruction dans la lutte contre le carpocapse).

pâte ou poudre à l'arséniate de Pb	500 à 1.000 gr.
bouillie bordelaise à 1 % de	
SO ⁴ Cu	1 hecto

FORMULE IV (pour la préparation extemporanée d'une bouillie à l'arséniate de Pb, utilisable contre la pyrale de la vigne).

arséniate de soude	200 gr.
acétate de Pb	600 gr.
eau	1 hecto

Notons toutefois que l'utilisation d'une telle formule tombe sous le coup de la loi française, puisqu'elle nécessite la manipulation d'un arséniate soluble, en l'occurrence, l'arséniate de soude. Toutefois, les viticulteurs l'utilisent.

3° Bouillies à l'arséniate de chaux.

FORMULE I :

arséniate tricalcique	300 à 400 gr.
chaux hydratée	1 kg.
eau	1 hecto

FORMULE II :

arséniate tricalcique	300 à 400 gr.
bouillie sulfo-calcique	1 hecto

FORMULE III (due à SANDERS et BRITAIN (115).

arséniate tricalcique	440 gr.
bouillie sulfocalcique	150 litres
chaux hydratée	2.250 gr.

FORMULE IV (due aux mêmes auteurs).

arséniate tricalcique	180 gr.
polysulfure de sodium	350 gr.
chaux hydratée	1.200 gr.
eau	1 hecto

FORMULE V :

arséniate tricalcique	300 à 400 gr.
bouillie bordelaise	1 hecto

En résumé, l'exposé de ce chapitre sur les arsénicaux utilisés en agriculture, aboutit à la nomenclature de 15 d'entre eux. Ceci nous fait concevoir la quantité énorme de produits chimiques, qui au total, s'offre aux paysans, pour lutter contre les insectes qui ravagent ses cultures. Si l'on considère en outre, que chacun des principaux

produits sert de base à plusieurs spécialités émanant de firmes différentes, et qu'enfin, le mode d'emploi varie avec chaque formule, suivant l'usage auquel on la destine et l'époque de son application, on comprend l'indécision qu'éprouve l'agriculteur, lors du choix d'un insecticide.

Le professeur GUILLAUME, membre du syndicat de défense de cultures du Bas-Rhin, préconise de lutter contre l'ignorance et la routine des paysans en organisant en France à l'instar de ce qui existe par exemple en Hollande, une meilleure vulgarisation des procédés modernes de défense des végétaux. WILLAUME (142) nous relate en effet qu'aux Pays-Bas, des démonstrations pratiques, des expositions de matériel et une large diffusion de brochures et de journaux agricoles, assurent une expansion parfaite chez les agriculteurs des progrès les plus récents de la phytothérapie.

D'autre part, il serait utile croyons-nous, en France, de créer un contrôle des insecticides et fongicides offerts sur le marché, car, avec l'extension de leur emploi, bien des falsifications et des produits de qualité inférieure ont vu le jour. *La loi du 4 août 1903*, modifiée par celle du *10 mars 1935*, fixe par le *décret du 11 mai 1937*, le mode de répression des fraudes dans le commerce des produits utilisés pour la destruction des ravageurs des cultures. L'article 1 en particulier est relatif à la publication obligatoire de la formule du produit sur chaque emballage. Mais selon RÉGNIER (109), directeur de la station zoologique agricole du N. W. il reste à établir :

— d'une part, un laboratoire national de contrôle d'efficacité de ces divers produits spécialisés (les fabricants étant alors tenus de faire figurer sur chaque em-

ballage un label rendant compte du résultat de ces essais) ;

— d'autre part, un Codex fixant les essais chimiques, physiques et biologiques auxquels chaque produit pur devrait satisfaire.

L'arrêté du 28 février 1938 réalise le premier de ces desiderata, quant aux produits commerciaux destinés à la lutte contre le doryphore. C'est un premier pas vers ce que nous estimons être une nécessité, et il ne reste plus qu'à généraliser ce contrôle à tous les produits fongicides et insecticides.

CHAPITRE IV

TOXICITÉ DE L'ARSENIC ET DU PLOMB VIS-A-VIS DE L'HOMME

1° GÉNÉRALITÉS SUR LA TOXICITÉ DES PRODUITS UTILISÉS EN PHYTOTHÉRAPIE

En cherchant à détruire les ennemis des cultures par l'emploi de produits chimiques et de substances végétales, souvent les travailleurs des champs et les animaux domestiques sont atteints d'accidents plus ou moins graves. Certes, il existe des produits inoffensifs, ce sont heureusement les plus nombreux, mais, n'oublions pas que les plus toxiques sont bien souvent les plus utilisés (exemple la nicotine et l'arsenic).

L'état en a limité avons-nous vu, par des lois, les conditions d'emploi. Chaque fabricant de spécialité dangereuse est de plus, tenu à faire figurer sur les notices d'emploi, les précautions nécessaires lors de l'utilisation du produit : le port de gants, bottes, lunettes et même

parfois de masques est préconisé. Mais nos agriculteurs suivent-ils bien ces conseils ? Le travail de la terre est déjà assez pénible sans le compliquer d'un harnachement lourd et encombrant.

Nous nous proposons d'envisager dans ce chapitre, les diverses intoxications auxquelles sont exposés les travailleurs des champs, lors de la manipulation et de l'épandage des insecticides à base de substances toxiques vis-à-vis de l'homme.

L'action toxique de ces poisons humains permet de les classer en 2 catégories :

— a) Ceux, dont les effets se manifestent par des accidents aigus lors de l'absorption par mégarde de doses voisines de la dose mortelle. Le dénouement est souvent fatal, mais la guérison est totale lorsqu'elle se produit. Ce sont par exemple :

la cantharidine, dont l'emploi, en tant qu'insecticide fut préconisé par K. GORNITZ (59) contre les chenilles hyménoptères, coléoptères, rynchites et punaises. Plus récemment, notre confrère DOUARD, a repris l'étude de ce parasiticide qui agit par paralysie (44) ;

la nicotine ;

la poudre de scille ;

la strychnine ;

ces deux derniers étant utilisés sous formes d'appâts empoisonnés, pour la destruction des rongeurs.

— b) Ceux, dont les effets toxiques, tout en pouvant revêtir en cas d'absorption de doses massives des aspects brutaux identiques à ceux décrits plus haut, provoquent de plus, lors d'ingestions fréquentes de doses faibles, des

états pathologiques chroniques sans phénomènes aigus, mais pouvant néanmoins entraîner la mort.

Nous estimons, à juste titre croyons-nous, que ces derniers sont de beaucoup les plus dangereux. En effet, si les intoxications envisagées dans le premier cas sont mortelles en général, elles sont le plus souvent, le résultat de méprises fatales que des précautions rigoureuses d'étiquetage, de flaconnage, de coloration et d'odorisation peuvent éviter... ce dont hélas ne tiennent pas toujours compte les commerçants ruraux, débiteurs de tels produits !!! Par contre, l'agriculteur ne peut se préserver des phénomènes chroniques et insidieux envisagés dans le 2^e cas, que par une attention de chaque instant, quant à l'observation rigoureuse des précautions édictées pour l'emploi de chaque produit. Parmi ces « maladies professionnelles agricoles » nous citerons :

l'arsénicisme,
le cuprisme,
le cyanhydrisme,
le fluorisme,
l'hydrocarburisme,
le saturnisme.

La plupart de ces intoxications, étant d'origine respiratoire, ne présentent toutefois vis-à-vis de l'agriculteur qu'un danger assez faible, car travaillant en plein air, ce dernier n'est jamais exposé qu'à des atmosphères très faiblement viciées. Il n'en est pas de même pour les toxiques pénétrant par ingestion. Nous n'en voulons pour preuve, que les graves dangers que présentent l'arsénicisme et le saturnisme dont nous allons traiter maintenant.

2° L'ARSENIC

A. Origine de l'arsenic cellulaire.

Très répandu dans la nature, tant à l'état de minéral (orpiment, réalgar, mispickel, etc...) que dans les eaux de mer et les eaux minérales : GAUTIER (57), ALOY et RODIER (1), LÉONARDON et DELÉPINE (81). De plus, on le trouve, sous forme d'infiniment petit, dans la constitution de la cellule végétale, ainsi que l'a prouvé BERTRAND (7, 8), même si cette dernière est privée de toute possibilité de contamination directe. Ceci prouve donc bien que cet arsenic est apporté uniquement par l'alimentation, l'As minéral du sol étant solubilisé, puis absorbé et fixé par le végétal. Il en est de même d'après BERTRAND (9), de la cellule animale. L'As étant encore fourni par les denrées alimentaires. KOHN-ABREST (72, 73, 74) a précisé après divers dosages, les quantités de ce corps se trouvant normalement dans les aliments courants. Avec l'industrialisation des procédés de préparation des substances alimentaires, l'utilisation des insecticides arséniés, l'emploi des produits synthétiques, tels que la glycérine (16, 17, 77) et le glucose (91) cette dose journalière d'As croît chaque jour. Certains auteurs se sont préoccupés de cette question, et ont cherché à faire la différence entre le taux d'As normal contenu dans un produit alimentaire pur, et celui du même produit provenant de traitements susceptibles d'y introduire des traces de ce corps :

a) *Les vins.*

CAZENEUVE (25) et BRETEAU (19, 20) ont conclu qu'il était plus dangereux de traiter les vins par des produits industriels impurs (glucose, bisulfite, fuschine) que de soigner les vignes par des bouillies à base d'As; cas dans lequel d'après MATHIEU (87) le taux maximum d'As par litre, ne dépasse pas 0 mgr. 02.

b) *Le lait.*

DARNIAT (38) et MONVOISIN (90) ont décelé eux aussi des traces d'As dans le lait des vaches pâturant les prés-vergers arséniés. Mais à l'encontre de M. RAUCOURT (106), ils ne pensent pas que ces quantités puissent troubler un nourrisson.

c) *La bière.*

MUTTELET (91) et VUAFLART (138) ont montré comment, en dehors de tout cas d'empoisonnement, cette boisson contient des traces assez élevées d'As, dues au glucose ajouté pour la fermentation (de 0 mgr. 5 à 2 mgr. d'As par litre).

D'autres chercheurs ont révélé des traces d'As dans divers autres produits entre autres NICOLAS, d'une part, (95) qui mentionne jusqu'à 0 mgr. 08 d'As par kilog de champignons de conserve, et NOËL (97) d'autre part.

Que devient cet As ingéré quotidiennement, qui est égal, selon GAUTHIER et CLAUSMANN à 20/1.000 de mgr. ? Quel est son rôle dans la cellule animale ? C'est ce que certains auteurs ont cherché à déterminer. Pour MM. BELLETER et MARFOURT, l'As, qui joue un rôle catalytique dans cette cellule, ne s'élimine pas immédiatement. Il stagne un certain temps, et on le retrouve dans certains organes, pour lesquels il semble avoir une pré-

dilection marquée (foie, reins, et surtout poils, cheveux, peau, tymus et glandes mammaires). Par la suite, il est évacué par les excréments naturels : fèces, menstrues et surtout urines (LINARD, 82). IVAR BANG (4) tient pour un test d'intoxication, la présence d'As dans les urines. GRIFFON (61, 62) par contre en fait un élément normal de cette dernière chez 92,5 % des sujets, en admettant toutefois, que la quantité éliminée varie avec l'individu, de 0 mgr. 008 à 0 mgr. 15 par 24 heures, et cela suivant les conditions de vie et le lieu d'habitat d'après THOMSON (132), cet auteur ayant montré que la teneur en As de l'urine des citadins est plus grande que celle de l'urine des campagnards.

B. Toxicité de l'As.

Intoxications aiguës et chroniques : Arsenicisme.

A côté de cette véritable mythridisation, l'injection d'As peut entraîner des accidents d'ordre plus ou moins graves, suivant que la dose sera plus ou moins forte. Mises à part, les intoxications aiguës et suraiguës relatives par GASCARD (58), DENIGÈS (41), RAYMOND (108) et TESSIER (131), dues à l'extrême toxicité de l'As et de ses sels par rapport à l'homme :

Dm M de As minéral : 0 gr. 10 à 0 gr. 5 ;

Dm M de As organique (cacodylate de soude) : 15 gr. environ.

Le type chronique est de beaucoup le plus fréquent, tant au point de vue criminel (crime d'Hélène Jégado, procès de Mme Lafarge, mort de Mme Danval), qu'au point de vue accidentel et professionnel. A ce propos, nous citerons les cas d'in-

toxication par l'hydrogène arsénié, consignés par BLONDEL, dans sa thèse relative aux empoisonnements industriels (12) et par notre maître, le professeur MANCEAU (84). En ce qui concerne les intoxications alimentaires, nous rappellerons le cas célèbre des bières de Manchester, occasionné au début de ce siècle par l'emploi des glucoses arsenicaux en brasserie (14, 45, 110) ; celui des vins d'Hyères datant de 1888 (29) ; tous deux, relatés dans les Annales d'Hygiène publique et de Médecine légale. Mais, alors que les empoisonnements aigus se traduisent par la constriction de l'œsophage, des douleurs stomacales et des vomissements de bile, qu'accompagnent une diarrhée sanguinolente, une soif intense et surtout l'apparition de crampes dans les mollets qui précèdent de peu la mort, les cas chroniques (BROUARDEL, 22, 23) se manifestent par un simple amaigrissement, des crises hépatiques et néphrétiques (Ars métal lourd attaquant le foie et les reins) et de la gastro-entérite. Les tremblements, la chute des cheveux et des ongles ne sont que les symptômes d'un dénouement tragique, qui ne survient que longtemps après le début de l'intoxication (parfois plusieurs années). Avant de terminer ce chapitre, nous devons mentionner que les médicaments arséniés modernes, tels que les arsénobenzols (MYTTENAERE, 93) peuvent dans des cas d'hyper-sensibilité du patient provoquer : soit des accidents locaux bénins (céphalée, vomissements, diarrhée) dus à la causticité du produit injecté, soit des accidents dramatiques, tels que crises congestives ou syncopales, entraînant ou non la mort (CRIBIER, 36).

L'adrénaline est le médicament de choix contre de

tels états, dus à l'action vaso-dilatatrice de l'As. Néanmoins, ces inconvénients amènent de plus en plus, le remplacement dans beaucoup de traitements de l'As par les sels de bismuth.

Les granules de *Dioscoride* (à base d'acide arsénieux, dosées au 1/1.000) ;

Les liqueurs de :

Pearson (5 centigr. d'arséniate de soude pour 30 gr. d'eau) ;

Boudin (solution aqueuse d'acide arsénieux au millième) ;

Fowler (solution d'arsénite de potasse au 1/100 ;

sauf dans des cas d'abus ne sont pas susceptibles d'amener de tels troubles.

Nous reproduisons en terminant ci-dessous un ensemble de renseignements puisés dans l'ouvrage de Chimie toxicologique de OGIER et KOHN-ABREST donnant un aperçu des possibilités et des lieux d'accumulation de l'As.

Répartition de As en mgr. pour 100 gr. d'organes frais.

	Chez un sujet normal (d'après A. Gautier)	Chez un sujet intoxiqué	
		Int. aiguës	Int. chroniques
Glandes thyroïdes..	0,75	—	—
Glandes mammaires.	0,13	—	—
Cerveau	Quantité variable ou nulle	0	5
Thymus	Quant. non dosée	—	—
Peau	Traces	—	—
Lait	décroissantes	—	—
Os	1/1.000 de mgr.	—	—
Estomac	—	0,8	0,0
Intestin	—	20,00	1
Foie	—	1	1
Rate	—	0,5	0,1
Reins	—	1	0,4
Poumons	—	0,2	0,1
Cœur et sang	—	Traces	—

En résumé, à part les cas mortels assez rares, nous voyons que l'As peut du fait même de son accumulation dans le corps, entraîner par une ingestion fréquente et répétée de petites doses, des accidents plus ou moins graves, constituant « l'arsénicisme » dont les formes si diverses ont été étudiées par PÉTREN (102).

Certes, une véritable accoutumance se crée chez certains individus, et nous citerons le cas relaté par LAUNOY (78) des paysans du Tyrol, qui augmentent leur résistance physique en conservant dans la bouche de petites parcelles de minerais arséniés lors de leurs courses en montagne. Cependant, nous croyons pouvoir conclure que des doses journalières de l'ordre de 1 à 2/10 de mgr., peuvent entraîner des troubles organiques.

Traitements des intoxications arsenicales :

Lavages alcalins de l'estomac ;
Purgations et lavements ;
Oxyde de fer gélatineux (qui avec As, donne un composé insoluble).

3° LE PLOMB

A. Origine du Pb cellulaire.

Métal très répandu, son extraction facile lui valut d'être utilisé dès la plus haute antiquité. Longtemps, il fut confondu avec l'étain, mais PLINÉ, en le différenciant nettement, en préconisa son emploi, dans la protection des boiseries de navires, sous forme de carbonate de Pb

ou céruse. Depuis, soit sous cette forme, soit à l'état d'oxyde salin ou minium, il est un des meilleurs agents protecteurs des bois et des métaux oxydables.

Mais existe-t-il comme l'As dans les tissus organiques ? FAUCONNIER (48) dès avant la guerre 1914-1918, puis GANASSINI (56) et enfin BERTRAND et CIURÉA (10) ont donné par des dosages précis une réponse affirmative à cette question ; DUTOIT et ZBINDEN ont fait l'inventaire des cendres de chaque organe par la méthode spectroscopique, concluant ainsi que si le cerveau et les os contiennent des traces de Pb, ce dernier semble plus localisé au pancréas, au foie et à la glande thyroïde. BARTH (5), puis WEYRAUCH et MÜLLER (140) ont repris cette question, en essayant de démontrer que la présence de ce métal est indépendante de toute intoxication et ne provient que des aliments normaux.

Quelles sont donc les substances alimentaires susceptibles d'introduire le « Pb normal » ?

a) *L'eau.*

L'eau si l'on en croit certains auteurs tels que SCHOORL (119) et AUGIER peut en contenir, bien que selon ce dernier, si elle circule dans des conduites de Pb sans y séjourner, elle n'est guère susceptible de dissoudre beaucoup de ce métal, surtout si sa composition est calcaire, car il s'établit rapidement une gaine protectrice sur la surface interne de la tuyauterie.

b) *Le vin.*

Il présente un cas plus complexe. Là encore comme pour l'As, il y a lieu de tenir compte à la fois des traitements du raisin d'une part, par les parasitocides (SONN-

TAG, 124), et d'autre part, de celui des cuvées. MUTTELET et TOUPLAIN (92), puis RÉMY (111) étudient successivement cette dernière question, et concluent que seules les lies sont plombiques. Le repos suivi de décantation, élimine donc toute possibilité d'intoxication.

c) Le lait.

MONVOISIN (90) et ZBINDEN (145) y signalent des traces de Pb, mais de même que pour le vin, dont l'acidité était susceptible d'attaquer les récipients et d'introduire ainsi des quantités de Pb, bien supérieures à celles dues aux traitements arsénicaux des vignes, là encore GUERBET (63) nous signale que la stérilisation du lait en vases vernissés au Pb est, de beaucoup, la cause d'intoxication la plus dangereuse (3 à 9 mgr. de Pb pour 1.000). La question d'emploi de terrines vernissées a été du reste étudiée par divers auteurs ; DELRUN (39), SCHMIDT (118), UGLOW (134), car elle fut d'après CAMPBELL à l'origine d'un empoisonnement collectif en Grande-Bretagne, dû à des jus de fruit, conservés dans de tels vases.

A côté de ces liquides usuels, la détection du Pb a été également positive dans diverses denrées alimentaires (BERRY 6) :

Certains légumes (les tomates fraîches sont rigoureusement exemptes de Pb, d'après KOHN-ABREST).

Le cidre, (STIEFLER, 127).

Farines et pain.

Thé (WIRTHLE, 143).

Sardines en boîte métallique (LAMPITT, 76) et autres conserves (MANCEAU, 85, et ZELLNER, 146). Dans ces

dernières, le Pb provient en général de la soudure et de l'étamage ; aussi l'Etat, selon le vœu émis par KOHN-ABREST et PADÉ, au congrès de Chimie appliquée de Londres en 1909, exige pour la soudure des boîtes de conserve, un étain pur à 99 % sans Pb ni As.

Huiles comestibles (SCHINDLER, 117).

Coquillages et crustacés (CHAPMAN, 27)

Substances alimentaires enveloppées de papier dits d'étain le plus souvent à base de Pb.

Nous citerons enfin d'autres produits de la vie courante, qui, selon diverses références, sont susceptibles de contenir aussi ce métal et de provoquer parfois des troubles organiques chez les êtres humains les utilisant.

Les soies chargées de Pb (FAIRHALL, 47).

Les vapeurs d'essence antidétonantes à base de Pb tétraéthyl (travaux des auteurs américains, 51, 88).

Le tabac à priser (UTTAL, 136, et STADLER, 126).

Les dentifrices livrés en tubes de Pb (FROBOESE, 55, et NEUKAM, 94).

Les teintures capillaires.

Mais en ce qui concerne le Pb, nous allons nous poser la même question que pour l'As. : Une fois ce produit ingéré, que devient-il dans l'organisme ? Il fait partie, avons-nous déjà vu au début de ce chapitre, de la cellule organique, mais quel est le processus de son élimination ? C'est à cette question que KEHOE et ses collaborateurs (70), puis FROBOESE (54), se sont efforcés de répondre,

et leur conclusion est la suivante : Une personne non intoxiquée, élimine journellement du Pb dans ses urines et ses fèces. D'autres auteurs ont repris ces travaux tels que BOYD (18), FRANCIS (52), FRETWURST (53), SETTIMI (122), COOKSEY (30) et TAYLOR (129). COOKSEY utilisa une méthode de dosage électrolytique. WEYRAUCH (141), pour expliquer le passage et la solubilisation du Pb dans les urines, fait intervenir le foie, selon lui, la quantité est de 0 mgr. 02 par litre et par 24 heures. Si ce taux s'élève on se trouve en présence d'une véritable intoxication. Cette dernière peut être aiguë ou chronique.

**B. Toxicité du Pb. Intoxications aiguës et chroniques :
saturnisme.**

Aiguë, elle est d'origine plutôt volontaire (suicide) que criminelle, car les sels de Pb ne sont pas toxiques à faible dose, et il faut, par exemple, de 30 à 60 gr. d'acétate de Pb pour entraîner la mort.

Chronique, (SMOLCZYK, 123), elle constitue le saturnisme, véritable fléau social auquel sont exposés les ouvriers utilisant les dérivés du Pb :

Les peintres avec la céruse (LEHMAN, 79).

Les verriers, avec les oxydes de Pb tels que le minium.

A ces professions exposées au danger du saturnisme, nous devons ajouter les agents de police, chargés de la circulation dans les grands carrefours où l'atmosphère est saturée d'émanations d'essence à base de Pb tétra-

éthyl. Viennent ensuite tous les consommateurs de produits alimentaires plus ou moins purs. A ce sujet, nous citerons divers cas célèbres d'intoxications collectives et chroniques occasionnées par :

1° des pains, à St-Georges-sur-Eure, en 1865, (les fours de boulangerie étaient chauffés à l'aide de bois peints à la céruse), et à Clermont l'Hérault (les farines avaient été manutentionnées au moulin à l'aide d'éleveurs à godets en tôle plombée).

2° des poudres de piment falsifiées à Vidin (Bulgarie) en 1923, cas relaté par MLADENOFF (89) et NICOLOFF (96).

3° des eaux de boisson canalisées en conduites de Pb à Rennes (PELLÉ, 101).

Pour terminer, mentionnons les dangers courus, selon BLOMFIELD (13), par les populations urbaines en général, exposées plus ou moins à respirer l'air souillé par les émanations des grands centres industriels. Enfin, ajoutons les possibilités d'intoxication créées par l'utilisation en médecine interne des sels de Pb. Cette thérapeutique du cancer, bien que récente, a soulevé une véritable polémique, et alors que certains auteurs, tels que COLLIER, signalent en particulier l'efficacité du formiate de Pb, d'autres, discutent soit la spécificité (KAWATA, 69), soit la toxicité de ces composés plombiques vis-à-vis du reste de l'organisme (TODD, 133, et WYARD, 144). Tandis qu'ULLMANN (135) accorde au Pb un effet bienfaisant sur les tumeurs, malgré sa toxicité, RORFO (113) en réfute l'emploi à cause de cette dernière. Quels sont donc les syndromes du saturnisme ? Alors que l'intoxication

aiguë a un dénouement rapide et entraîne en moins de 5 jours la mort du patient, après avoir provoqué des brûlures épigastriques suivies de coliques (selles noires ou sanguinolentes), de la rétention d'urine et de la paralysie (CROSSETTI, 37), la forme chronique se différencie d'abord, par la lenteur de l'évolution. L'intoxiqué présente une haleine fétide, des troubles digestifs (vomissements), et un ictère marqué. Il peut alors se produire, soit une anémie due à une diminution des globules rouges et on évolue ainsi vers des accidents nerveux (apathie, perte de mémoire, méningite, paralysie), soit de la rétention d'urine, suivie de crise d'urémie et de constipation due à l'attaque du plexus sympathique abdominal. Mais ces deux formes, tant aiguë que chronique, sont caractérisées par l'apparition du liseré de Berton sur les lèvres de l'intoxiqué.

La dose journalière provoquant un tel état, est assez mal déterminée, car elle varie avec l'état de l'individu et le mode d'ingestion :

ZANGGER la suppose être de 8 à 10 mgr.

SPITTA (125) donne 0 mgr. 1.

SCHWARTZ (120) estime que 2 mgr. suffisent en inhalation.

La nature du sel influe aussi, et SCREMIN (121) donne une table de toxicité décroissante des sels de Pb allant de l'azotate aux phosphates en passant par les chlorures, iodures, sulfates (insolubles dans l'eau mais solubles dans le suc gastrique, d'après KOELSCH, 71) carbonates et sulfures.

TOXICITÉ DE L'ARSÉNIATE DIPLOMBIQUE OU ARSÉNIATE ACIDE DE PLOMB

De tous les sels d'As, le plus utilisé en agriculture est l'arséniate diplombique. C'est un sel très toxique vis-à-vis de l'homme, car bien qu'insoluble dans l'eau, la présence des acides du suc gastrique en facilite la solubilité dans le corps où il provoque alors un double effet néfaste dû, à la fois, à la toxicité de l'As et à celle du Pb (CARLSON, 24).

Aussi au début de ce siècle, alors que l'emploi des insecticides arséniés se généralisait, divers savants donnèrent l'alarme sur les dangers qu'entraînait cette extension.

BERTIN, SANS et ROS, dès 1907, publiaient un long rapport (11) où ils énuméraient les diverses formes d'accidents que pouvait entraîner l'usage des arsenicaux ; nous ne saurions mieux résumer la question, aussi allons-nous nous borner à citer et à discuter du point de vue actuel, les divers cas envisagés par ces auteurs.

1° Accidents survenant à la suite d'erreurs ou de méprises.

C'est un très grave danger, mais qui toutefois, estimons-nous, a été depuis lors, largement atténué par l'adoption de diverses mesures de sécurité, dont l'une, l'adjonction de matière colorante, était dès 1907, préconisée par BERTIN et ses collaborateurs. De plus, les obligations d'étiquetage et l'interdiction de délivrer les sub-

stances toxiques dans des récipients portant encore des étiquettes de produits alimentaires ou de boissons quelconques, sont autant de dispositions renforçant cette première précaution.

Mentionnons à titre documentaire les principaux cas de méprises mortelles auxquels divers auteurs font allusion :

- a) Vins plâtrés avec du plâtre arsénié (CASENEUVE, 1887).
- b) Futailles lavées avec de l'arséniate au lieu de carbonate de soude, d'où vins contenant 58 mgr. d'acide arsénieux par litre (BERTIN, SANS et Ros, 1906).
- c) Vins « remonités » à l'acide arsénieux au lieu d'acide tartrique (professeur MOREL, 1909).

De nos jours, les produits arséniés en général et l'arséniate de Pb en particulier, n'étant délivrés que fortement teintés et odorisés, ces méprises avec des substances blanches et inodores (plâtre, carbonate de soude, acide tartrique) ne sont plus possibles.

2° Facilité de se procurer de l'As en vue de manœuvres criminelles.

Là encore, croyons-nous, la coloration et l'odorisation des produits arséniés sont la meilleure sauvegarde contre une telle utilisation de l'As. Il existe bien en outre le *décret du 14 septembre 1916*, réglementant la délivrance de ces produits uniquement à certaines catégories de consommateurs. Mais, le trop grand nombre de dépositaires et de revendeurs d'insecticides (grainetiers, épi-

ciers ruraux, syndicats agricoles, dépôts de spécialistes destinés à l'agriculture) permettent aisément de passer outre la loi.

3° *Dangers auxquels sont exposés les manipulateurs de tels produits.*

Ces dangers peuvent revêtir différentes formes :

a) Lésions cutanées dues aux actions des poussières arséniées, sur la peau.

b) Lésions de diverses muqueuses, dues à l'inhalation de telles poussières ; ces lésions entraînant différents accidents, tels que névrites et paralysies locales.

c) Intoxications consécutives à des ingestions buccales.

A la suite des expériences de Ros, relatées par CASE-NEUVE et CHÂNTEMESSE (26), on peut conclure que les quantités d'As inhalées ou ingérées par un ouvrier agricole, durant deux heures de pulvérisations arsénicales, sont infimes (dosages de As dans l'eau de lavage de la bouche de ces ouvriers). Par contre, les quantités de toxique répandues sur les mains et le visage, équivalent à des doses allant d'un demi-mgr. à 2 mgr. 5 d'As, d'où danger lors du « casse-croûte » absorbé bien souvent « sur le pouce » sans se laver les mains. Enfin, nous mentionnerons comme autre danger cité par ces auteurs, la souillure éventuelle des denrées alimentaires, voisinant avec des instruments d'épandage non lavés.

Toutefois, citons en terminant à décharge l'observation du professeur TRABUT d'Alger, observation vieille il est vrai d'une trentaine d'années, mais néanmoins rassurante : « depuis 10 ans que la bouillie arsenicale

est en usage, je n'ai pas entendu signaler d'accidents graves, tout au plus quelques éruptions cutanées chez les ouvriers ».

4° Souillure des feuilles, des herbes et du sol par l'As.

Utilisé sous forme de bouillies au printemps, on pulvérise l'arséniate de Pb à raison de 3 à 4 litres de produit par arbre moyen (type des pêchers de la vallée du Rhône) ceci d'après les renseignements que M. BIDEAULT, arboriculteur de Décines, a bien voulu nous confier. Notons en passant, que cette quantité de toxique semble être un minimum, car divers auteurs traitant de la question, préconisent des doses beaucoup plus élevées : les Américains QUAINANCE et SCOTT (105) parlent de 12 à 40 litres de bouillie suivant l'âge de l'arbre, le Français FEYTAUD (50) tient pour suffisant un volume de bouillie arsénicale égal à 10 litres pour un pommier de 5 mètres, la concentration des suspensions utilisées en France étant il est vrai, supérieure à celle employée aux Etats-Unis.

Quoi qu'il en soit, la destruction des parasites nécessite donc une grande quantité de bouillie, afin d'obtenir un ruissellement le long des feuilles, des branches et des troncs. Nous souvenant que de telles mixtures contiennent de 3 à 8 gr. d'arséniate de Pb par litre, que ce produit renferme lui-même 30 % environ d'As et 65 % de Pb, nous voyons donc que ce traitement équivaut à l'épandage de 2 gr. 70 à 9 gr. 60 d'As et de 6 à 22 gr. de Pb au minimum, pour une surface de 10 m². Grâce aux adhésifs et aux mouillants mêlés à la pulvérisation, une grande partie de ces produits demeure sur l'arbre, le reste tombe sur le sol et y pénètre à la faveur des pluies, des béchages et des labours.

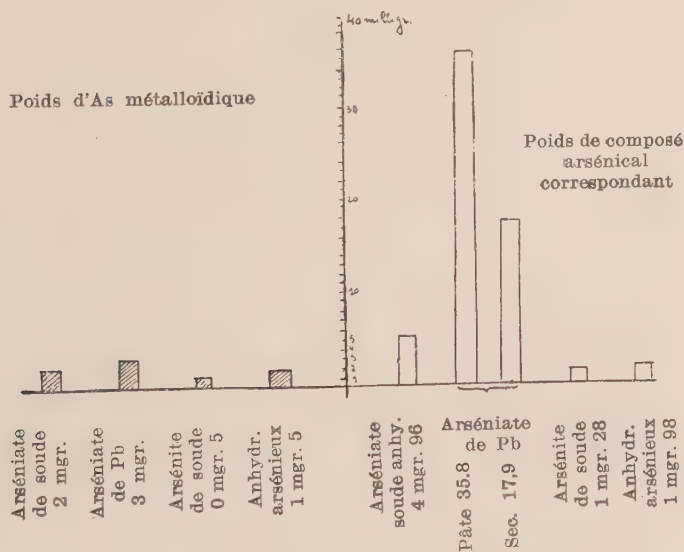
Quels sont les dangers qu'entraînent l'épandage de ces poisons dans le sol ? Nous citerons tout d'abord l'hypothèse de MM. CAZENEUVE et CHANTEMESSE, qui pour être assez inattendue, n'en est pas moins plausible et redoutable : l'As tombé sur le sol, souille la terre, qui transportée par les souliers des ouvriers agricoles vient infecter le sol de la cuisine de la ferme où joue l'enfant en bas âge.

Examinons maintenant les intoxications possibles chez les animaux domestiques broutant les herbages ou feuilles arséniés. D'après les expériences de Bertin, Sans et Ros, il n'y a danger, que si l'absorption suit de peu, le traitement arsénié, le lessivage par les agents atmosphériques étant assez rapide. En effet des cobayes nourris durant 1 mois avec des feuilles de vignes arséniées 15 jours auparavant, n'ont pas donné de signe d'arsénicisme. En ce qui concerne les consommateurs d'escargots vivant sur de tels feuillages, il peut y avoir un réel danger à manger de tels mollusques, car ces derniers jouissent d'une certaine immunité vis-à-vis de ce toxique et peuvent survivre à une forte ingestion d'As. S'il est toutefois rare de réunir dans un même plat plusieurs escargots arséniés, notons qu'une grande quantité de ces derniers n'est pas nécessaire pour amener des troubles graves. SANS et Ros ayant décelé jusqu'à 10 mgr. d'As. soit l'équivalent de 30 gouttes de liqueur de FOWLER chez un seul sujet. Mais là encore, le temps, et surtout la séance de « dégorgement » qui précède toute préparation culinaire de ces mollusques, diminue fortement les chances d'accidents.

Malgré les nombreux dangers énumérés ci-dessus,

bien des auteurs encouragent le paysan à utiliser l'arséniate de Pb, ceci pour diverses raisons, et tout d'abord l'activité toxique élevée que ce produit manifeste vis-à-vis de tout insecte rongeur vivant à découvert. Si l'on joint à cela sa bonne adhérence, et son innocuité relative vis-à-vis des feuillages, on conçoit l'opportunité de son emploi en agriculture. Enfin, de nombreux travaux se sont efforcés de démontrer que, bien que toxique, ce corps l'était moins que les autres arsénicaux. Citons tout d'abord, les résultats obtenus en 1912 par FABRE (46) et schématisés dans le tableau reproduit ci-dessous.

Doses toxiques équivalentes des divers composés arsénicaux pour 100 gr. de lapin (doses administrées en ingestions stomacales à l'aide de sondes œsophagiques).



D'où la conclusion de l'auteur : « l'arséniate de soude bien moins incriminé que l'arséniate de Pb en pâte, est pourtant beaucoup plus dangereux ».

Si l'on joint à ce tableau, celui publié en 1876, par ROUYER (114)

*Doses habituellement mortelles par kgr. de chien
(mort en 24 heures).*

	Dans le sang	Dans l'estomac
Anhydride arsénieux...	0 mgr. 003	0,06
Arséniate de soude	0 mgr. 005	0,15
Arséniate de potasse ..	0 mgr. 003	0,06

On peut conclure de ces tableaux, que la valeur des toxicités des divers arsénicaux rapportée à celle de l'Arséniate de Pb, pris pour unité, est :

Toxicité de l'arséniate de Pb.....	= 1
« de l'arséniate de soude...	= 3,6 environ
« de l'arsénite de soude...	= 13,8 «
« de l'anhydride arsénieux	= 9 «
(DmM humaine = 0 gr. 2 à 0 gr. 3)	
Toxicité de l'arséniate de potasse	= 9 «

Parmi les autres références, se rapportant au même genre d'étude, nous citerons les trois faits suivants :

1° Des Américains ayant fait pâturer des veaux durant 30 jours successivement dans 7 prés arséniés, les conclusions obtenues furent les suivantes : pour des bouillies de concentration égales à 750 gr. d'Arséniate de Pb par hecto, répandues à raison de 200 litres par hectare, aucun trouble n'a été constaté chez le bétail, sauf un léger retard à l'engraissement et une diminution dans l'activité des animaux. Il a fallu atteindre une concentration de

2 kgs 500 par hecto pour avoir des cas d'empoisonnement mortel. Cette expérience, répétée sur des moutons et des poules a mis à nouveau en évidence la toxicité relativement faible du produit en ce qui concerne les animaux domestiques.

2° M. PAULOT, directeur de la station d'entomologie du Sud-Est, nous a relaté les deux cas ci-dessous :

1) En 1918, l'envahissement par les insectes, des pommiers de la station expérimentale de Villefranche, quelque peu délaissée durant les quatre années de guerre, nécessita un vigoureux traitement à l'arséniate de Pb. Il ne fut constaté par la suite, aucune intoxication chez des chèvres que l'on avait laissé paître, par inadvertance, dans les luzernes qui tapissaient le sol du verger ainsi traité.

2) En 1939, les arbres fruitiers situés dans la basse-cour de l'hôpital Ste-Eugénie, de Lyon, ayant été traités à l'arséniate de Pb, il ne s'en est suivi aucun trouble parmi les volailles qui avaient pourtant picoré insectes et fruits tombés des arbres arséniés.

De cet ensemble de relations, il découle semble-t-il, que l'arséniate de Pb ne présente pas une toxicité aussi grande que la rumeur populaire voudrait le faire croire. Désirant apporter notre contribution à la toxicologie de ce produit, d'usage si courant, de nos jours, nous allons étudier divers dangers non considérés par les auteurs ci-dessus.

Le premier se rapporte à l'absorption possible et à la fixation de As et de Pb par la cellule des cryptogames comestibles, ceci à partir d'insecticides agricoles à base d'arséniate diplombique ayant pénétré dans le sol.

Mais étant donné que l'As et le Pb préexistent, ainsi que nous l'avons vu, à l'état naturel dans les végétaux, notre hypothèse ne sera solutionnée positivement, que, si la teneur en As et en Pb est plus grande chez les champignons poussant sur supports traités avec cet arséniate que chez ceux ne subissant aucune variante dans leur culture.

D'autre part, les doses trouvées ne pourront être considérées comme dangereuses, que si elles dépassent les quantités que nous avons vues être susceptibles de provoquer des troubles chroniques ou aigus, dans l'organisme humain, à savoir :

Pour As : dose journalière .. 1 à 2/100 de mgr.

Pour Pb : « » .. 5 mgr.

Puis dans une 2^e série d'expériences nous envisageons le danger que présente l'arséniate de plomb demeuré à la surface du sol, et qui, après évaporation du substratum aqueux de la bouillie, peut se mêler à la terre et être entraîné à l'état de poussières sur les végétaux environnants. Afin d'étudier la toxicité de telles poussières sur les herbivores de petite taille, nous insufflerons dans des cages de cobayes de l'arséniate de plomb mêlé à de la terre. Des troubles que ce traitement entraîne à la fois sur l'aspect et la constitution organique de ces animaux, nous nous efforcerons de tirer quelques conclusions quant à la nocivité des aliments ainsi souillés.

CHAPITRE V

LA CULTURE DU CHAMPIGNON

1° HISTORIQUE DES DIVERS ESSAIS DE CULTURE DES CRYPTOLOGAMES COMESTIBLES

Si de nos jours, la culture est réservée à quelques espèces bien déterminées, et ceci, à l'aide de procédés à peu près identiques dans toutes les champignonnières, elle fut, on le conçoit, pratiquée durant de nombreux siècles à l'aide de procédés uniquement empiriques.

Voici un bref résumé des diverses tentatives plus ou moins couronnées de succès, relatives à la culture de différents cryptogames; tous certes comestibles, mais pas toujours ... succulents !

a) Essais de culture relatifs à des genres
autres que les Psalliotes.

Les premiers essais nous sont relatés par PLINÉ et DIOSCORIDE (42) qui obtinrent *Pholiota acgerita* en enfouissant des écorces de peupliers, ou en saupoudrant des terreaux avec la poudre de cette même écorce. Plus tard, des auteurs italiens, CESALPIN, en 1583, et SÉVERIN, en 1642, ont décrit une certaine « pierre à champignons » ou « pietra fungaria », sorte de masse de terreau argilo-calcaire, agglomérée par le mycélium de *Polyporus tuberaster*, se trouvant à l'état spontané dans diverses contrées et qui, recouverte de terre et arrosée, donne lieu à une fructification de diverses espèces comestibles. Dans ce cas, la sélection qui est à la base de toute culture florissante, s'effectuait d'elle-même parmi les spores multiples et quelconques que le hasard avait fixé sur ce support. En effet, de ces divers cryptogames ne survivait en général que l'espèce la plus précoce, dont le développement rapide du mycélium permettait une adaptation et une installation antérieure à l'apparition des autres champignons, qui se trouvaient de ce fait étouffés. COSTANTIN, nous cite dans son étude sur la culture des Basidiomycètes (33), le genre *Polyporus corylinus*, obtenu vers le XVI^e siècle par les paysans des campagnes romaines, à partir des cendres du noisetier. Dans ce cas, on réalisait de même que pour *Pholiota acgerita*, la culture d'une espèce unique, chaque arbre n'étant en général parasité que par un seul champignon. Parmi les travaux de ce même auteur, il nous faut encore citer :

1° Des essais de culture sur *Tricholoma nudum* ou « Pied bleu », réalisés en 1901 sur des humus à base de feuilles de hêtre ou de chêne, après incubation du « blanc » pur et vierge durant un an ou 18 mois (31).

2° Des essais de culture de *Pleurotus eryngii* ou Argouane ou « Pleurote de l'eryngium » réalisés en 1926 (32).

En terminant cet exposé, nous mentionnerons les résultats obtenus in vitro, dès 1901, par MOLLIARD, dans ses cultures de morilles : *Morchella esculenta*, sur des déchets de pommes ou sur des terreaux mêlés à des compotes de pommes. Ces expériences, reprises ces dernières années par ce même auteur en utilisant cette fois des déchets de vieux papiers, ne sont pas parvenues croyons-nous à donner à ce mode de culture le caractère agricole et pratique désirable pour son extension au-delà du domaine expérimental (34).

b) Essais relatifs à la culture des Psalliotes.

Ce genre contient à lui seul, ainsi que nous le verrons plus loin, les diverses variétés réunies communément sous l'appellation de « champignon de couche ». L'origine de la culture de ces diverses variétés, remonte d'après plusieurs auteurs aux Grecs et aux Romains. Là encore, les procédés furent longtemps empiriques, les exploitations ayant lieu en plein air, à partir de « blanc » spontané recueilli sur des fumiers déjà anciens. Ces souches d'origine imprécise, n'avaient qu'une valeur secondaire, car elles renfermaient très souvent

des myceliums appartenant à d'autres champignons qui en envahissant les cultures, ne laissaient plus de place aux champignons recherchés. Dès Louis XIV (XVII^e siècle), la culture souterraine et le procédé d'ensemencement appelé « lardage » étant pratiqués, le développement des champignonnières connut un nouvel essor. Enfin l'utilisation des catacombes parisiennes (ex-carrières de pierres exploitées autrefois dans le sous-sol de la région parisienne pour fournir la pierre de construction des immeubles de cette agglomération), permit une extension prodigieuse de cette nouvelle industrie au XIX^e siècle, extension qu'hélas de nombreux fléaux pathologiques vinrent entraver.

C'est en effet du siècle dernier que date l'apparition de la plupart des maladies des champignonnières. Nous verrons les principales dans la suite de ce chapitre ainsi que les divers traitements préconisés.

2° GÉNÉRALITÉ SUR LES PSALIOTTES

Ainsi que nous mentionnons à la fin de notre introduction, nos expériences personnelles porteront sur des champignons de culture, ceci afin d'opérer avec toute la régularité possible. Or, il résulte des considérations ci-dessus, qu'il n'existe à l'heure actuelle qu'une seule espèce de cryptogame couramment cultivable : le champignon dit « de couche » ou Psalliotte ou faux Agaric, (spores groupées par deux alors que l'Agaric vrai groupe ces spores par quatre).

Les Psalliotes sont des Basidiomycètes de la famille des Agaricacées, tribu des Agaricées (champignon à lamelles minces, pied fibreux, pourrissant), genre Porphyrosporés à pied central se séparant du chapeau (classification de BAYLE).

Au point de vue botanique, le genre Psallioté se subdivise en :

1° Petites espèces.

peu intéressantes pour la culture.

2° Grandes espèces.

a) Ne changeant pas de couleur.

Ps. arvensis ou boule de neige.

Ps. pratensis.

b) changeant de couleur.

1. Jaunissant.

Ps. rubescens.

Ps. xanthoderma.

2) Rosissant.

Ps. sylvatica.

Ps. campestris, ce dernier constitue la véritable espèce dite de couche. Elle se subdivise en :

Variété alba.

Variété sylvicola.

Au point de vue culture, grâce à des documents dus à l'amabilité des E^{ts} « Le champignon », 37, rue de Dijon à Bordeaux, nous pouvons signaler l'existence de plus de 900 qualités parmi lesquelles le champignoniste choisira suivant :

1° Les conditions de culture.

a) Précocité ou retard désiré.

- b) Nature du fumier utilisé : sec,
moelleux,
humide,
tout venant.

- c) Lieux de culture :
En sous-sol : caves,
galeries souterraines.
En surface.

2° Le champignon désiré.

- a) La couleur : blanc,
crème,
blond.
- b) La taille : petite,
moyenne,
grosse.
- c) Le but culinaire : à conserver,
à farcir, (grosse qualité.
Pour la vente courante.

3° LA CULTURE DU CHAMPIGNON DE COUCHE

Les détails de cette culture nous ont été fournis en partie par M. BREYSSE, qui a bien voulu en outre se charger de nos cultures expérimentales dans la champignonnière de surface qu'il exploite sur le territoire de la commune de Décines (Isère) au lieu dit « Castel du Carreau ». Les autres renseignements ont été puisés soit dans l'ouvrage de LACHAUME et BELLAIR (75), soit

dans l'article de POUCHET (104), que son auteur nous a si aimablement communiqué.

a) **Le blanc de champignon.**

Nous savons que les champignons possèdent 2 modes de reproduction :

1° *La reproduction sexuée* due à la copulation de 2 gamettes de sexe différent donnant naissance à une cellule-œuf ou baside (chez les Psalliotés) qui par production de spores, redonnera la plante elle-même. Ce cycle de développement est complet, il va du gamétophyte à la plante entière.

2° *La reproduction asexuée*, qui part d'une spore (partie de thalle différenciée, groupée sur l'hyménium, lui-même composé de lamelles et située à la face interne du carpophore). Cette spore est dite spore de multiplication ou spore subordonnée, pour la différencier des précédentes, appelées spores de reproduction ou spores supérieures. Cette spore de multiplication donne naissance à un tronçon seulement du développement, allant du sporophyte à la plante entière.

Le premier mode est celui qui contribue à la reproduction de l'espèce. En effet, la cellule-œuf recouverte d'une membrane solide est protégée contre les intempéries, elle peut ainsi demeurer dans un état de vie latente en attendant des conditions favorables à sa germination.

Le second constitue l'élément de dissémination et de multiplication du genre. Les deux modes coexistent chez certaines espèces (ex : le mildiou). D'autres ne possèdent que le mode sporulé. C'est le cas des Psalliotés.

On pourrait donc cultiver le champignon à partir de semis direct des spores dans un milieu convenable. En réalité, on utilise le « blanc » obtenu par germination des spores. C'est en somme un repiquage et ceci permet un gain de temps appréciable identique à celui obtenu en plantant « *un rhizome de pivoine au lieu d'une graine* » selon l'expression de MM. LACHAUME et BELLAIR.

Ce mycélium ou « blanc » de champignon, constitué par des filaments très fins et enchevêtrés à l'infini, résulte donc de la germination de spores placées dans des conditions favorables.

Il peut être de deux sortes, suivant son origine :

1° *Les blancs spontanés.* On les trouve parfois à l'état spontané dans les tas de vieux fumiers ayant déjà fermenté. Il résulte de spores d'origine variée, apportées par le vent ou par tout autre agent de dissémination (instruments aratoires, animaux. Sa fructification provoque bien souvent des surprises désagréables, car il contient souvent des mycéliums de champignons différents de l'espèce recherchée, qui, en envahissant les meules, étouffent bien souvent cette dernière.

Ces blancs « spontanés », malgré leurs inconvénients, ont été durant longtemps, les seuls utilisés, ceci jusqu'à la mise au point de la préparation des blancs artificiels, dont nous allons traiter ci-dessous.

2° *Les blancs vierges.* On appelle ainsi des blancs préparés artificiellement, uniquement à partir de spores sélectionnées de l'espèce désirée, et provenant de champignons rigoureusement sains. Leur préparation a été mise au point en 1893 par COSTANTIN et MATRUCHOT (35). L'époque adéquate à une telle opération, va d'avril

à septembre. Les spores sont recueillis aseptiquement. Après un examen microscopique de ces dernières, et divers procédés de triage tenus secrets par les maisons spécialisées, on les ensemece sur des fumiers disposés en couches alternant avec des lits de glumes de blé, à l'intérieur de tranchées creusées au pied de murs exposés à l'Est, et ceci, jusqu'au sommet de ces dernières qui ont environ 50 cm. de profondeur. Ces lits successifs doivent être foulés afin d'en assurer leur homogénéité.

Les fumiers utilisés peuvent être de 2 sortes, suivant leur composition :

1° $3/4$ crottin de cheval + $1/4$ paille courte de litière.

2° $1/3$ fiente de poule ou de pigeon + $2/3$ fumier ayant « jeté son feu ».

L'ensemencement se fait soit directement, soit en arrosant la couche supérieure avec une eau chargée de spores. Puis on recouvre le tout de terre battue. Six à huit semaines après, l'apparition de petits champignons en surface dénote la formation de galettes de blanc sous la couche de terre. On recueille celles présentant des filaments spongieux blanc-bleuâtre et exhalant une forte odeur de champignon. Les parties brun noirâtre, dues à une décomposition trop avancée, sont rejetées. Ces plaques de mycélium rendues cohésives grâce à la paille mêlée au fumier, sont séchées et conservées à l'abri de l'air et de l'humidité.

Placé sur un nouveau fumier ce blanc a la propriété de se ramifier, puis se décomposer en une masse gluante. Mais, si lors de son plein épanouissement on le met à l'abri de l'air à l'aide d'une couche de terre on a une

nouvelle phase de développement, les filaments vont se tuméfier et venir chercher l'air à la surface où leurs extrémités prendront la forme de granulations qui en se développant donneront le champignon.

De ces considérations découle la méthode de culture vue ci-dessous, dite « le gobetage ».

En général, la livraison du blanc aux champignonnistes se fait en bouteilles de 500 cc. à large ouverture fermées par un dispositif permettant une légère aération.

Lors du lardage, les flacons présentant des moisissures blanches, jaunes ou un aspect farineux devront être rejetés (chancrissure du blanc).

b) Les fumiers.

Les blancs obtenus ainsi que nous venons de le voir, sontensemencés sur des meules de fumier fermenté. Ce dernier peut être de deux sortes suivant sa provenance :

1° *Fumiers naturels*. Ces derniers doivent être à base de crottin de chevaux, de mulets ou d'ânes, ayant une nourriture riche. Ceux provenant de chevaux entiers ou des casernes de cavalerie, sont les meilleurs. De tels fumiers contiennent beaucoup d'azote ammoniacal, de phosphates, de potassium et d'humus, ce qui facilite leur fermentation. Ils ne doivent pas être trop riches en paille et avoir séjourné au moins huit jours à l'écurie pour être suffisamment imprégnés d'urine (donc pas de fumiers d'écuries de luxe trop souvent évacués). Les fumiers bovins, provenant d'animaux nourris de foin

vert et de mélasse ne valent rien, car leur composition ne leur permet pas une fermentation suffisante.

2° *Les fumiers artificiels.* La diminution de la cavalerie a eu pour conséquence de raréfier de plus en plus le fumier de cheval, DÉMOLON, BURGEVIN et MARCEL (40) sont parvenus à remédier à cet inconvénient, en mettant au point un fumier artificiel préparé à partir de paille de blé ou d'avoine, sans autre addition que celle de l'azote minéral nécessaire à l'humification. Les facteurs dont dépendent le rendement d'une culture sont en ce qui concerne le fumier utilisé :

L'humidité.

La réaction du milieu.

Le taux d'humification. Cette dernière condition résulte des travaux de WATHMANN et NISSEN (139), qui ont démontré que, bien que le taux des cendres soit élevé chez les champignons (5 à 22 %), la matière humique (lignines et protéines insolubles) joue un rôle plus important dans la culture de ces derniers que les sels calciques et potassiques. D'après les travaux de DÉMOLON et de ses collaborateurs, le taux d'humification nécessaire, c'est-à-dire le degré de décomposition du fumier, correspond à une composition centésimale finale comprise dans les limites :

Pentosanes 10 à 15 %

Cellulose 8 à 11 %

Acides humiques 14 à 18 %

De ces considérations, ils avaient établi tout d'abord pour composition du fumier artificiel, les caractéristiques moyennes ci-dessous :

Matières minérales :

N	1,46 %
P O	0,60 %
Potasse	1,00 %

Matières organiques :

Pentosanes	16,50 %
Hexosanes	4,50 %
Cellulose	10,25 %
Lignine	17,90 %
Acide humique	21,20 %
Humine	4,55 %

Le PH étant égal à 6,44.

L'humidité étant égale à 68,4.

Mais la nette insuffisance du rendement d'un tel fumier, par rapport à ceux à base de crottin, amena ses auteurs à l'enrichir par divers apports ; ils essayèrent successivement :

Le sulfate d'ammoniaque (2 kgs 500 par tonne).

Le sulfate de potasse.

L'urée (5 kgs par tonne).

Le nitrate de potasse (4 kgs par tonne).

C'est ce dernier adjuvant qui leur donna le meilleur rendement : 76 kgs de champignons par tonne de fumier.

POUCHET dans sa brochure intitulée « Culture familiale du champignon de couche » conseille le procédé suivant pour la fabrication d'un tel fumier : on prend 100 kgs de paille de blé hachée, on arrose avec de l'eau (100 litres environ) dans laquelle on aura fait dissoudre :

1 kg 500 de levure de bière.

1 kg 500 de sulfate d' NH^3 .

On met la paille en tas, et on foule bien le tout. Le lendemain on retourne le tas de façon à ce que l'imprégnation soit bien homogène, et on le remonte en le saupoudrant au fur et à mesure de superphosphate de chaux, à raison de 5 kg. pour 100 kg. de paille. Notons que cette méthode comporte deux variantes vis-à-vis du procédé DÉMOLON :

1° L'addition de levure de bière qui facilite la fermentation ;

2° L'addition de superphosphate qui favorise le développement du mycélium en lui apportant des sels de chaux (nous verrons plus loin que dans le cas de cultures à base de fumier naturel, cet apport de sels minéraux est réalisé par un « plâtrage » du fumier avant le montage des meules).

Pour terminer ce paragraphe sur la préparation des fumiers artificiels, nous citerons le procédé publié récemment par H. Dussol : on prépare un lit de paille de 60 à 80 cm. de haut que l'on arrose successivement 3 fois à deux ou trois jours d'intervalle (2.400 litres d'eau au total par tonne de paille). Ceci fait, on ajoute un lit de fumier provenant d'une opération précédente et on effectue un brassage général en mêlant au total un complexe nutritif formé de sulfate et de phosphate d'ammoniaque, ainsi que de sulfate de potasse. Dans le cas qui nous intéresse, visant particulièrement la production d'un fumier riche en matière humique, ce mélange est avantageusement remplacé par 5 kg. d'urée ou 12 kg. 500

de cyanamide calcique à 20 % par tonne de paille. On arrose légèrement pour faciliter la pénétration des produits solubles. Au bout de deux jours, la température s'élève à 50 ou 60° ; on tasse, puis on arrose copieusement. La température continue à croître. Lorsqu'elle atteint 70°, on ajoute un nouveau lit de paille fraîche, on arrose, et on pratique une deuxième addition de mélange nutritif identique au premier. Après nouvel arrosage et fermentation, le fumier se trouve prêt à être employé.

c) Lieux de culture.

Le champignon nécessite une température de 12° environ et une obscurité solaire totale (la lumière électrique ou toute autre lumière artificielle ne lui étant pas défavorable).

On l'obtiendra donc : 1° soit en cultures souterraines :

caves,
galeries de mines désaffectées,
grottes naturelles.

2° soit en cultures de surface dans des locaux dont les ouvertures seront rigoureusement fermées et où seul l'éclairage électrique sera utilisé. De plus, la culture en hiver, y sera impossible sans installation de moyens de chauffage évitant une baisse de température au-dessous de 12°. L'été, un système d'aération empêchera une trop grande élévation de température (15 à 18° maximum). Le sol sera maintenu dans un état de propreté permanente. Il sera constitué par de

la terre battue ou des matériaux de démolition, finement pulvérisés et damés. Enfin, l'humidité de l'atmosphère sera entretenue par de fréquents arrosages du local.

d) **Procédés de culture.**

Le champignon de couche devant trouver en abondance dans le fumier, les sels minéraux et organiques utiles à son développement normal, il sera donc nécessaire de faire subir à ce dernier un début de fermentation avant de l'ensemencer. Pour cela on procède au « montage » du fumier en un tas régulier parallélépipédique, en assurant durant cette première manutention, d'une part, le mélange homogène de la paille et du crottin ;

d'autre part, l'expulsion de tout corps étranger.

Ce tas initial sera dressé en plein air, à l'abri toutefois de la pluie et du soleil. Durant 3 semaines il sera arrosé tous les cinq jours (2 hectos d'eau au total par quintal de fumier) et réfectionné deux fois de fond en comble vers le huitième et le quinzième jour, la partie interne passant à l'extérieur dans le nouveau tas et vice versa, ceci afin d'assurer un développement homogène de la fermentation, qui élèvera la température de la masse jusqu'à 90° lorsque cette dernière sera en plein rendement. Par suite, la température décroît et le fumier est alors « cuit » selon le terme du métier, c'est-à-dire prêt à être semencé. Il a alors perdu sa mauvaise odeur, pour prendre celle du mycélium du champignon, son aspect a une couleur brune marbrée de parcelles blanches, son tou-

cher est onctueux et élastique. Son degré d'humidité doit être tel qu'en le pressant il ne sorte pas d'eau.

On le mélange alors à du plâtre de Paris (1 kg de plâtre pour 100 kgs de fumier). Ce plâtre étant destiné à fournir aux champignons les sels minéraux nécessaires à leur développement (par cette addition leur précocité est fortement avancée).

On rentre alors ce fumier plâtré dans la champignonnière et à l'aide de moules en bois, on le comprime en tas ayant la forme de troncs de pyramide à base rectangulaire (70 × 40 × 10 cm.) placés à même le sol qui a été désinfecté auparavant, (nous verrons plus loin, pourquoi et comment). On peut aussi utiliser des meules de dimensions plus considérables, cela dépend de la disposition des lieux et des facilités de la cueillette.

Trois ou quatre jours plus tard, lorsque le danger du « coup de feu » est passé (reprise brusque de la fermentation) et que la température interne est alors de 25° environ, on ensemente ces masses de fumier, de blanc de champignon par piquage simple de ce mycélium en quinconce à la surface des meules. Cette opération constitue le « lardage ». On prend bien soin de recouvrir de fumier, chaque ouverture ainsi pratiquée.

Afin d'avancer la récolte, il est bon de faire « revenir » le blanc avant de procéder au lardage. Cette mise en activité consiste à exposer la quantité de galette nécessaire à l'humidité de la champignonnière en les plaçant durant une semaine environ directement sur le sol. Les mycéliums desséchés se gonflent, et reprennent une apparence de vie. Toutefois, les blancs « revenus » et non utilisés, perdent toutes leurs qualités de fructifica-

tion par une nouvelle dessiccation. D'où nécessité de ne traiter ainsi que le strict nécessaire.

On plonge la champignonnière dans l'obscurité en fermant hermétiquement les fenêtres par des volets de bois et, désormais, la surveillance ne se fera qu'à la lumière électrique. Huit jours plus tard, les mycéliums ont déjà évolué et le fumier est recouvert de réseaux blancs mycéliens. Au bout de trois semaines, à l'aide de pelles de bois ou « taloches », on recouvre les faces latérales et supérieure des tas d'une couche légère constituée par 50 % de sable et 50 % de terre. C'est le « gobetage ». La terre utilisée doit être dépourvue de tout germe végétal ou bactériologique, elle doit être « neuve ». On se la procure en utilisant de la terre située à 2 ou 3 mètres au-dessous de la surface du sol. Ce « gobetage » joue un double rôle, à la fois physique et chimique :

a) *Rôle chimique* : la terre de gobetage apporte aux meules l'azote nécessaire au développement des champignons.

b) *Rôle physique* : le mycélium qui s'est développé dans le fumier sous forme de filaments ténus (première phase de la vie du champignon), prend en rencontrant la terre (milieu qui lui est moins favorable) la forme de gros cordons cylindriques peu ramifiés, qui sont le premier stade de la fructification. Cette accumulation du protoplasme aux points de fructification constitue la deuxième phase de la vie du champignon. En sortant de la terre à gobeter, ces cordons s'épanouiront en petits tubercules dont chacun représente un futur champignon.

Désormais, on arrosera chaque jour ces meules gobetées avec de l'eau à l'aide d'un arrosoir à pommelle. (L'addition de nitrate du Chili à ces eaux activera la pousse des champignons). La quantité d'eau utilisée est environ de 20 litres au total par meule.

L'apparition des champignons de couche sera précédée de celle de *Coprins chevelus*, dont l'abondance sera fonction de la récolte qu'ils annoncent. Les champignons sortent environ 8 jours après le gobetage.

Une meule de dimensions identiques à celles données ci-dessus fournit de 3 à 4 kg. de champignons.

Les récoltes se font au fur et à mesure de la maturité, et s'échelonnent sur deux ou trois mois. Les vides provoqués par les cueillettes successives, sont colmatés avec de la terre à gobeter. Nous ferons toutefois remarquer en passant, la précocité de cette fructification, qui n'a lieu qu'une semaine après le gobetage, alors que POUCHET parle de 20 à 25 jours, ceci est dû à deux innovations dans le procédé utilisé par M. BREYSSE :

1° Le platrage des fumiers ;

2° L'arrosage des meules à l'eau nitratée.

On trouve parfois lors de la cueillette un groupe de champignons agglomérés sur un même point. Cet amas se désigne sous le nom de « rocher ». Lorsque les champignons d'un rocher sont cueillis, il reste une masse charnue portant encore de très petits champignons qui n'ont pas pu se développer. Ces masses sont préjudiciables à la récolte, elles font avorter les champignons qui les environnent, et peuvent être le point de départ de maladies. Pour toutes ces raisons, on enlèvera les ro-

chers, lorsque la récolte des champignons qu'ils portaient sera terminée, puis on fermera les vides causés avec de la terre à gobeter.

4° PRINCIPAUX FLÉAUX DES CHAMPIGNONNIÈRES

Ils sont constitués par :

a) Maladies bactériennes.

Parmi lesquelles nous citerons :

« LA ROUILLE » ;

« LA GOUTTE » qui rend le champignon translucide et non comestible.

b) Parasites végétaux.

a) *Hyphomycètes de la famille des Mucedinés* et dont la présence engendre diverses maladies, parmi lesquelles :

« LA MÔLE » due à *Mycogéna Perniciosa Magnus* ou *M. rosea*. Introduite en général par des fumiers provenant de chevaux atteints du « crapaud » (affection de la fourchette du pied du cheval). Cette maladie qui est de beaucoup la plus redoutée des champignonnistes, attaque spontanément en une nuit les plantations, et au matin, on constate un ramollissement de la base du

pied des champignons, ce qui ne tarde pas à provoquer l'affaissement total de l'édifice mycélien. Le pied et le chapeau sont alors transformés en une masse bosselée, molle, qui pourrit facilement en dégageant une odeur nauséuse. D'après les travaux de CHAZE et SARAZIN (28), ce parasitisme des Psalliotes se traduit essentiellement dans l'architecture cellulaire du faux tissu, par une multiplication du noyau et une fragmentation vacuolaire très prononcée due à l'écrasement des cellules et à leur mort par le fait de la turgescence et de l'hypertrophie des Hyphes parasites. Ces auteurs qui attribuent cette maladie aux spores des *Mycogones* et du *Verticélium* (ce dernier étant uniquement la cause des taches externes que présente le champignon parasité) réfutent la possibilité d'apport de ces spores ou des hyphes correspondantes par le fumier. De plus, il résulte de leurs expériences, que les cultures pures de Psalliotes possèdent une immunité naturelle. Cette défense n'est pas le résultat d'une phagocytose, mais elle est due à des anticorps sécrétés par les vésicules des chondriocotes, sécrétions qui empêchent la germination des spores parasites et le développement des hyphes. Par contre, en champignonnière, il y a diminution de ces moyens de défense, ceci soit par déficience de certains filaments, soit par transformation ou neutralisation des anticorps par des bactéries spécifiques diffuses dans le milieu. Pour CHAZE et SARAZIN, l'introduction de ce fléau est due aux terres de gobetage.

Nous verrons plus loin le mode de traitement préventif, mais notons d'ores et déjà que le seul traitement curatif est l'évacuation rapide des meules touchées et la

désinfection profonde de l'emplacement et du voisinage de ces dernières.

« LE PLATRE » dû à *Molinia fimicola* C. Moisissure blanchâtre formant à la surface des meules de larges plaques. Le fumier semble saupoudré de plâtre, d'où le nom vulgaire de cette maladie fongique étudiée par COSTANTIN et MATRUCHOT, vers 1870, époque à laquelle elle était alors beaucoup plus fréquente que de nos jours.

Il existe aussi *Molinia sitophila* S., moisissure parasite amenant elle aussi un ralentissement dans le développement des champignons de couche, mais on la différencie nettement de la précédente, du fait de sa teinte qui est orangée.

« LE VERT DE GRIS » du *Myceliophthora lutea* C., moisissure très fine se présentant en flocons jaune vert. Elle peut faire avorter la culture.

b) *Champignons supérieurs de la famille des Agaricées*. Leur présence entraîne :

« LE CHANCI ». Cette maladie est due à la présence dans le blanc de lardage des mycéliums, de deux *Agarics* étrangers à la culture :

Pleurotus mutilus F.

Clitocybe dealbata G., qui en se propageant étouffent les champignons de couche. Le chanci est donc une maladie du blanc. En effet, ce dernier se présente alors recouvert d'un lavis filamenteux dégageant une forte odeur rance, qui permet seule de déceler le parasitisme dont il est l'objet. Non seulement le chanci entrave l'apparition normale des *Psalliotes*, mais chose beaucoup plus grave, leur substitue en partie un cryptogame

dangereux : *Clitocybe dealbata*, qui, contenant de la muscarine peut entraîner des empoisonnements assez graves, si, malgré son absence d'anneaux et ses feuillets décurents, on le confond lors de la cueillette avec *Psalliota campestris*.

c) Parasites animaux.

A) INSECTES.

a) Dont les larves vivant exclusivement de matières organiques, causent de graves dégâts aux meules, en désagrégeant les plaquettes de « blanc » et en brisant les filaments du mycélium.

Aphodius fimetarius F. ou « Suisse » : larve d'un coléoptère de la famille des Lamellicornes.

Aphodius subterraneus.

Curtonevra aperta M.

Curtonevra fungivora R., larves de diptère se développant dans la terre de gobetage.

Dermestes tessellatus N., larve d'un coléoptère de la famille des Clavicornes.

b) Dont les larves vivent en colonies à l'intérieur même du champignon, qui de ce fait est « véreux ».

Mycetophila maculata, larve résultant de l'éclosion des œufs de moucheron de la tribu des Mycetophilinées.

Sciara ingenua, tipule de la même tribu que le précédent moucheron, et dont la larve constitue le « ver du champignon ».

B) PARASITES AUTRES QUE LES INSECTES.

- a) *Acariens*. — *Tyroglyphus mycophagus* ;
Gamasus fungorum, qui ronge le mycélium.
- b) *Cloportes*. — *Oniseus murarius* ;
Oniseus asellus, qui sapent les racines et les pieds des champignons qui, bientôt privés de nourriture, périssent.
- c) *Limaces*. — *Agrolimax agretis* L.
- d) *Musaraignes et souris* dont les galeries souterraines sapent peu à peu les meules qui finissent par s'effondrer.

d) **Mode de lutte contre ces fléaux.**

Mis à part quelques procédés curatifs que nous verrons à la fin de ce paragraphe, la lutte est surtout préventive. Le champignonniste veillera donc, avant toute remise en culture, au nettoyage minutieux du sol, afin de supprimer tous les germes pouvant y subsister. Il enlèvera :

a) Les résidus des fumiers et terres provenant des cultures antérieures.

b) Les restes de mycélium (car ceux-ci, très prolifiques s'étendent bien au-delà des meules et grimpent même contre les parois de la champignonnière).

Puis il lavera le sol et les instruments de culture avec des solutions de lysol à 3 ou 5 %, d'acide sulfureux, de sulfate de cuivre à 2 %. Il pourra aussi utiliser en

pulvérisations sur les meules, les insecticides roténonés et divers bactéricides et fongicides non toxiques vis-à-vis des mycéliums de Psalliotes et du consommateur. Il veillera à la propreté de ses chaussures et de ses instruments de travail, afin de ne pas apporter de parasites du dehors. Les fumiers ayant servi à une culture ne devront jamais être réemployés. D'autre part, on ne procéda au lardage qu'avec des blancs sélectionnés provenant de laboratoires spécialisés en ayant soin de changer de temps à autre la variété. Lors de ce lardage, la température du fumier ne devra pas dépasser 24°.

Au début de l'ensemencement, la légère fermentation qui se produit, libérant une assez grande quantité de vapeurs d'eau, le degré hygrométrique risque d'être amené à un état voisin de la saturation. Un tel excès d'humidité provoquant l'apparition de moisissures, on s'efforcera d'aérer le local suffisamment, afin d'éliminer cette vapeur d'eau au fur et à mesure de son émission. Les arrosages ne commenceront, rappelons-le, qu'après le gobetage, c'est-à-dire une fois que toute fermentation, donc, cause d'humidité, aura cessée. Ils seront faits sans excès, de façon à éviter la pourriture.

Pour terminer, mentionnons quelques traitements préventifs et curatifs particuliers.

LA MÔLE. Traiter préventivement les terres destinées au gobetage à l'aide de fongicide. Utiliser des blancs provenant de spores de champignons réfractaires à la môle, et en cas d'apparition de ce fléau, évacuer rapidement les meules touchées et désinfecter largement.

MOUCHERONS. Pulvérisation sur les meules de solutions à l'eau de Javel à 1 %.

MUSARAINES et SOURIS. Utiliser des pièges mécaniques plutôt que des appâts empoisonnés.

LIMACES. Ces dernières laissant des traces de leur passage, on les capturera à la main, ou à l'aide de pièges constitués par des feuilles de chou recouvertes de son mouillé. Leur gourmandise les réunira sur ces dernières que l'on incinérera par la suite. Ce procédé est préférable à l'utilisation d'appâts à base de son et métaldéhyde, corps cristallisé toxique pour l'homme, mais possédant un grand pouvoir attractif vis-à-vis de ces mollusques (64).

ROCHERS. Ne jamais employer lors du lardage des « mises » de blanc, c'est-à-dire des morceaux de blanc, ayant plus de deux centimètres d'épaisseur. Les mises trop épaisses déterminant trop fréquemment la formation de rochers.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES PERSONNELLES

CHAPITRE I

MÉTHODES DE DOSAGES UTILISÉES

Nos recherches étant basées sur la mise en évidence et l'évaluation quantitative de quantité très faibles d'arsenic et de plomb, nous avons sélectionné parmi les nombreuses méthodes de dosage de ces deux corps qui s'offraient à notre choix, celles qui, tout en étant simples et constantes, permettaient de déceler, dans les « jus » résultant de la minéralisation de tissus organiques des quantités de ces métaux de l'ordre du 1/1.000^e de mgr. en ce qui concerne As, et du 1/100^e de mgr. en ce qui concerne le Pb.

Nous reproduisons ci-dessous, en outre du procédé de minéralisation choisi, les techniques des méthodes de dosage de CRIBIER et de MACHEBOEUF, adoptées respectivement pour les dosages d'As et de Pb. Elles exigent l'emploi de produits très purs, car d'après les tra-

vaux d'ORFILA (98), l'As en particulier souille la plupart des réactifs et même le zinc (HEHNER, 66).

**A. — MÉTHODE DE MINÉRALISATION
NITRO-SULFO-PERCHLORIQUE :
TECHNIQUE DE KAHANE (67 et 68).**

Cette méthode de minéralisation en milieu liquide présente deux avantages :

- 1° La rapidité ;
- 2° La destruction d'une grande quantité de matières organiques grâce au pouvoir oxydant élevé de l'acide perchlorique.

MM. BORNAND et DUMOND (15) donnent la technique permettant l'utilisation de cette méthode d'analyse aux dosages alimentaires où, pour éviter la réaction violente des graisses vis-à-vis de l'acide perchlorique, ils conseillent :

- 1° La solubilisation sulfo-nitrique ;
- 2° L'addition goutte à goutte de l'acide perchlorique dans le mélange bouillant (d'où : oxydation lente et pas de réaction vive).

1° Réactifs employés.

Acide sulfurique pur Poulenc (procédé Bertrand D = 1,841).

Acide azotique pur Poulenc (40° B. D = 1,390).

Acide perchlorique pur Poulenc à 60 % (D = 1,61).

2° Mode opératoire.

On opère en matras Kjeldahl-pyrex et sur 50 à 100 cc. ou 5 à 35 gr. de prise d'essai.

a) Phase oxydante.

La substance, humectée de 4 à 5 cc. de NO^3H , est chauffée modérément dans un matras en présence de billes de verre, afin de permettre l'ébullition en évitant la carbonisation. On a dégagement de vapeurs nitreuses, liquéfaction de la masse, et l'on concentre légèrement la liqueur obtenue si la substance à minéraliser était liquide.

b) Phase nitro-sulfurique.

Après un léger refroidissement, on ajoute de 3 à 5 cc. de SO^4H^2 (noter la quantité utilisée). On chauffe légèrement en ajoutant de temps à autre quelques gouttes de NO^3H afin de rester en milieu oxydant. Demeurant à une température voisine de 180-190° et évitant la mousse, les projections, et, la carbonisation, on réalise l'élimination totale des vapeurs nitriques.

c) Phase nitro-perchlorique.

L'acide perchlorique utilisé à 203° constitue un oxydant remarquable, car cette température est celle de sa dissociation (au-dessous il est stable). On l'ajoute donc goutte à goutte, une fois le mélange porté à cette température pour éviter la déflagration. La fin de l'opération se produit lorsque, cessant l'adjonction d'acide, la liqueur se décolore peu à peu et dégage des vapeurs d'anhydride sulfureux. On ajoute à la fin, 1 gr. de NO^3H pour cla-

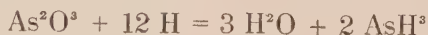
rifier nettement la solution, ainsi que 20 à 25 cc. d'eau que l'on évaporera afin d'éliminer les dernières traces de produits nitrés.

**B. — MÉTHODE DE DOSAGE DE L'ARSENIC :
TECHNIQUE DE CRIBIER (36)**

Elle découle de la méthode de LANGMUIR (77), appliquée et modifiée par divers auteurs dont MAYENÇON et BERGERET (86).

PRINCIPE : « *AsH³ réagissant sur un papier imbibé de solution de HgCl² donne lieu à la formation d'un composé jaune* ».

C'est donc une méthode utilisant la formation de AsH³, et ceci par action de H naissant soit sur les arséniates :



Soit sur les arsénites :



H naissant est fourni par action de SO⁴H² sur du zinc pur, exempt de fer et d'As. D'après CRIBIER, la variation de teinte obtenue lors de l'action de AsH³ sur HgCl², est due à l'accumulation d'un composé unique. D'après PARTHEIL et AMORT (100), elle est due à la formation successive de 3 composés :

AsH² (HgCl), Jaune ;
AsH (HgCl)², Jaune orangé ;
As (HgCl)³, Brun.

Néanmoins, ces deux auteurs s'accordent pour admettre que la variation de teinte peut servir de base à un dosage quantitatif.

Toutefois, la coloration est instable, la lumière et l'humidité l'altèrent. On a essayé, sans résultat, divers procédés de fixage, soit par des moyens chimiques (HCl , NH^3 , AuCl^3) ; soit par des moyens physiques (conservation en tubes scellés et en atmosphère desséchée par l'anhydride phosphorique selon SANGER, 116). Mais seul CRIBIER est parvenu à stabiliser, sinon la teinte, tout au moins l'intensité de la tache, par un bain d'iode de potassium, qui transforme HgCl^2 en I^2Hg de teinte brun foncé, invariable. Cette méthode très sensible présente toutefois le défaut suivant : la durée de réduction des arsénites (As^{III}) et des arséniates (As^{V}) est différente, d'où une cause d'erreur possible dans un dosage comprenant à la fois ces deux corps. On y remédie en oxydant auparavant les arsénites en arséniates par le permanganate de K.

Néanmoins, nous allons utiliser dans nos dosages cette méthode dite de CRIBIER et en donner ci-dessous un bref résumé.

Méthode de Cribier.

1° Description de l'appareil de LÉONARDON et DELÉPINE (81).

Il se compose d'un flacon générateur à H de 150 cc. en verre ordinaire à large ouverture, portant deux graduations gravées, correspondant :

L'une à l'affleurement d'un volume de 60 cc. ;

L'autre à l'affleurement d'un volume de 75 cc.

Ce flacon est muni d'un bouchon creux à fermeture émeri, et est surmonté d'une partie renflée (condensateur des vapeurs d'eau entraînées par le courant gazeux). Un tube de 30 cm. de long et de 5 mm. de diamètre destiné à renfermer le papier réactif, traverse le bouchon et se termine par un effilé de 25 mm. possédant une ouverture de 3 mm. (ceci empêche l'entraînement de l'eau de condensation par le courant gazeux, le gaz se dégageant presque uniquement par la petite ouverture latérale). Le tube, dont la partie effilée plonge dans le flacon, est en verre Pyrex ainsi que le bouchon.

Modifications apportées à cet appareil par MM. GRIFON et BUISSON (60). Idem au précédent, mais entièrement en Sibor. De plus, le tube à dégagement est en deux parties :

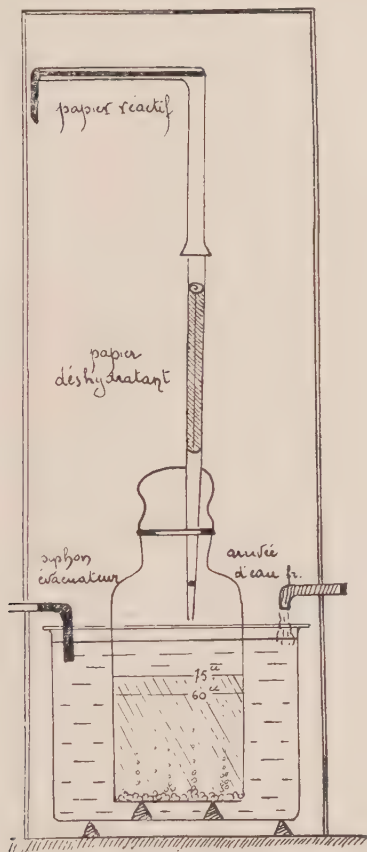
La partie inférieure fait corps avec le bouchon émeri et a 10 cm. de haut, ce qui permet d'y introduire facilement le papier desséchant dont nous verrons plus loin l'utilité.

La partie supérieure mobile s'emboîte par un ajutage émeri à la partie inférieure. Elle se termine par un tube horizontal de 10 cm. de long et 5 mm. de diamètre dans lequel le papier réactif à l' Hg^2Cl peut être facilement placé.

2° Réactifs utilisés.

SO^4H^+ et le Zn nécessaires à la production de H naissant devront être rigoureusement purs. Le papier réactif sera préparé à partir de papier Wattman à grain fin découpé en rectangles de 15 cm. $\times$ 15 cm. plongés dans une solution au sublimé à 5 % pendant 10 minutes, sé-

chés, conservés à l'obscurité et débités en bandes de 5 mm. × 15 cm. lors du besoin.



Appareil de GRIFFON et BUISSON placé dans une enceinte obscure pour le dosage de l'Arsenic selon la méthode de CRIBIER.

3° Mode opératoire.

Avant et après chaque dosage, l'appareil est lavé au mélange sulfochromique, rincé à l'eau distillée plusieurs

fois et desséché soigneusement afin d'éviter toute trace d'humidité dans le bouchon et le tube.

Afin de dessécher le courant d'H provenant de l'appareil, on introduit à l'extrémité inférieure du tube, un petit rouleau de papier filtre (spirale de 4 cm. de haut) environ à 3 cm. au-dessus de la petite ouverture latérale.

A 2 cm. au-dessus de ce papier-filtre, (ou dans la partie horizontale de l'appareil Griffon), on place le papier réactif en ayant soin de bien le disposer suivant la médiane du tube. Le flacon générateur contenant le liquide de minéralisation (milieu purement sulfurique), on ajoute SO^4H^2 dilué au 1/5, puis de l'eau jusqu'à obtenir au total 60 cc. d'une solution sulfurique au 1/5.

On oxyde alors le mélange par quelques gouttes de MnO^4K en solution à 1/100 jusqu'à obtention d'une coloration rose persistante. Une goutte d'eau oxygénée diluée au 1/10 transformera l'excès de MnO^4K en sulfate manganoux inactif sur le dégagement de AsH^3 . Tous les arsénites sont alors transformés en arséniates et par addition de 15 cc. d'eau distillée, on amène à 75 cc. le volume du liquide.

8 gr. de Zn pur sont activés par 10 minutes de contact dans un cristalliseur avec 50 cc. d'eau distillée + V gouttes de PtCl au 1/1.000. Ce zinc activé est introduit rapidement dans le flacon.

Pour éviter l'élévation de température, et de ce fait, la formation de H^2S résultant de la réduction de S et des sulfures de SO^4H^2 par H naissant (H^2S donnant en présence de HgCl^2 un sulfochlorure de Hg jaune, pouvant donner lieu à une erreur dans les résultats), on

maintient l'appareil dans un cristalliseur plein d'eau, à 15°. De plus, on évite l'action néfaste de la lumière sur le papier au sublimé, en maintenant le tout à l'obscurité.

D'après GRIFFON, le maximum d'intensité de la tache est atteint au bout de 20 minutes, mais en pratique, on ne retire le papier réactif qu'après 5 à 6 heures de dégagement d'H. On plonge alors ce papier dans une solution de IK à 10 % pendant 10 minutes. Par ce virage fixage, on constate que la tache initiale brunit, s'allonge sensiblement et devient plus nette. Par la suite, on lave à l'eau distillée, on sèche et l'on compare cette bande colorée avec une échelle étalon.

4° Préparation d'une échelle étalon.

Des bandes de papier identiques à celles vues ci-dessus sont traitées successivement dans les mêmes conditions et par le même appareil. Mais le liquide de minéralisation est ici remplacé par des quantités croissantes d'une solution arsenicale au 1/1.000 préparée à partir de 1 gr. 33 d'anhydride arsénieux sublimé et desséché, dissous dans 1.000 cc. d'eau bidistillée à l'aide de la quantité minima d'HCl. On obtient ainsi une succession de bandes portant des taches de longueur différente constituant un échelle étalon.

Jusqu'à 0 mm. 005, la régularité est rigoureuse dans l'accroissement des longueurs des taches. Au-delà, les résultats varient avec l'état hygrométrique de l'air.

De plus, la texture du papier étant différente recto et verso, on obtient pour la même bande, des longueurs de taches différentes suivant la face envisagée. On peut alors adopter pour tous les dosages, un même côté dé-

terminé à l'avance par une marque au crayon, ou mieux encore, prendre pour longueur de la tache la valeur moyenne des deux taches d'une même bande, ainsi que le conseille CRIBIER.

Enfin, pour terminer, mentionnons que la présence de sels insolubles (SO^4Ca) dans le liquide de minéralisation peut perturber les résultats, car, la variation de la viscosité qui en résulte, trouble le dégagement d'H.

C. — MÉTHODE DE DOSAGE DU PLOMB : TECHNIQUE DE MACHEBŒUF (83).

PRINCIPE : « *Le précipité produit par action de H^2S sur une solution plombique étant proportionnel à la quantité de Pb, on maintient ce précipité en suspension par de la gélatine, et on le dose par comparaison avec des étalons au colorimètre* ».

Résumé de la technique.

a) 1 à 2 gr. de substance (soit 0,15 à 0,25 mgr. de Pb) sont placés dans un Kjeldahl de 250 cc. avec 1 cc. de SO^4H^2 et 1 cc. de NO^3H . On chauffe et on ajoute NO^3H . goutte à goutte jusqu'à destruction totale de la matière. On termine cette phase, qui est remplacée par la minéralisation si l'on est en présence de corps organiques, par l'addition de 3 cc. d'eau suivie d'un chauffage, jusqu'à dégagement des premières fumées blanches.

b) On transvase le contenu du ballon dans un tube de centrifugeuse en Pyrex ; on rince chaque fois avec 1 cc. d'eau, et on ajoute les eaux de rinçage.

c) On ajoute 0 gr. 2 de SO^4Ca pulvérisé et délayé dans l'eau, à l'état de pâte. (SO^4Ca préparé extemporanément à partir de $\text{Cl}^2\text{Ca} + \text{SO}^4\text{Na}^2$ anhydre).

d) De plus, on ajoute 10 cc. d'alcool dilué acidifié (750 cc. $\text{H}^2\text{O} + 20$ cc. SO^4H^2 concentré + 200 cc. alcool à 95°), en rinçant encore le Kjeldahl.

e) On agite et on centrifuge 5 minutes à 5.000 t/m.

f) On décante sur filtre de Iéna G₄ et on répète deux fois d) e) f).

Le filtre peut être décolmaté par dissolution de SO^4Ca qui l'obstrue par contact avec SO^4H^2 au 1/5 durant 10 ou 15 heures.

g) On ajoute 10 cc. d'alcool à 70° en rinçant le Kjeldahl, on centrifuge, on décante, et l'on répète 3 fois cette opération, jusqu'à ce que l'alcool filtré ne soit plus acide au tournesol.

h) Au résidu du fond du tube, on ajoute 10 cc. d'une solution d'acétate de NH^3 à 240 gr. par litre préparée à partir de CH^3COOH pur et cristallisé et d'une solution de NH^3 officinale.

On chauffe directement jusqu'à ébullition dans le tube. On filtre sur le même filtre que précédemment. On répète quatre fois l'opération. Le résidu se dissout totalement, on rince une dernière fois le Kjeldahl avec 10 cc. d'acétate de NH^3 bouillant. On filtre.

i) On a au total 50 à 60 cc. de filtrat que l'on évapore au B.M. jusqu'à un volume de 10 cc.

j) On transvase dans un tube de 17×170 . On rince la capsule d'évaporation avec 1 à 2 cc. d'eau, on com-

plète à 15 cc., on ajoute 1 cc. 5 de gélatine pure à 5 % et 2 cc. d'eau saturée d'H²S. On obtient une coloration grisâtre que l'on compare avec une gamme étalon préparée en tubes identiques, à l'aide d'une solution de nitrate de Pb à 8 ‰ (1 cc. = 0,1 mgr. de Pb), et d'une solution d'acétate de NH³ à 800 gr. par litre, neutralisée par CH³COOH avant de compléter à 1.000 cc.

Remarque sur l'exactitude de la méthode.

D'après les conclusions de BRETON qui utilisa cette méthode dans sa thèse (21), l'erreur qui est d'environ 10 % par défaut, est annulée par le fait même que les tubes étalons correspondant à des quantités exactement connues de Pb, présentent une erreur identique.

Pour plus d'exactitude, on peut utiliser, lors de la comparaison des tubes, un colorimètre de Dubosq, réalisant des intensités lumineuses identiques I₁ et I₂ pour 2 tubes de concentrations C₁ et C₂ si les hauteurs d'examen sont h₁ et h₂.

On a :

$$\begin{array}{l} I_1 = h_1 \times C_1 \\ I_2 = h_2 \times C_2 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{d'où si } I_1 = I_2, \text{ on a donc :} \\ h_1 \times C_1 = h_2 \times C_2 \end{array} \right.$$

et si

C₁ = concentration en Pb de la solution contenue dans le tube étalon.

C₂ = concentration en Pb de la solution à doser contenue dans l'autre tube.

On a :

$$C_2 = \frac{h_1 \times C_1}{h_2}$$

CHAPITRE II

RECHERCHES SUR LE PASSAGE EVENTUEL DE L'ARSENIC ET DU PLOMB DANS LE MYCELIUM CRYPTOGRAMIQUE

Afin de mettre en évidence, les possibilités éventuelles de passage de l'As et du Pb, dans les mycéliums de champignons poussant aux pieds des arbres traités à l'aide de bouillies arsénicales et plombiques, nous avons réalisé des cultures de champignons de couche sur des milieux arséniés artificiellement par addition d'arséniate de Pb. Nous allons exposer dans ce chapitre, les méthodes de cultures utilisées, les minéralisations et les dosages effectués, ainsi que les résultats obtenus à la suite de ces derniers.

A. MÉTHODES DE CULTURES SUR MILIEUX ARSÉNIÉS

Après de nombreux essais malheureux, nous avons arrêté à 2, les méthodes utilisées pour l'introduction de l'As sous sa forme d'arséniate de Pb, c'est-à-dire de sel insoluble dans les milieux de culture des champignons.

a) Arrosages des fumiers de culture à l'aide de suspensions du produit.

b) Introduction de l'arséniate dans les plâtres que l'on mêle aux fumiers.

1) *Dans une première série d'expériences*, nous sommes partis de 600 kgs de fumier (quantité nécessaire pour avoir un tas de dimensions suffisantes permettant la fermentation).

Un premier arrosage a été fait le 9 avril 1939, à l'aide d'un volume d'eau égal à 20 litres contenant en suspension 2 gr. d'arséniate de Pb. Le 14 avril, deuxième arrosage avec la même quantité d'eau contenant cette fois 3 gr. d'arséniate en suspension. 5 jours plus tard, nouvel arrosage, mais cette fois à l'eau pure afin d'éviter l'arrêt possible de la fermentation alors en pleine activité par les arséniates. Cette dernière presque terminée, nous avons, aux environs du vingtième jour, prélevé 120 kgs de fumier (contenant donc $\frac{1}{5}$ de l'As total en supposant la répartition homogène soit 1 gr.) et nous avons procédé à un dernier arrosage de ce fumier à l'aide d'une solution contenant 3 gr. d'arséniate en suspension. Ces 120 kgs de fumier contenant au total 4 gr. de produit sont rentrés

dans la champignonnière, plâtrés au plâtre pur et mis en meules le 11 mai. Ils constituent 4 meules renfermant donc en moyenne 1 gr. d'arséniate de Pb par meule.

2) *Parallèlement à cette série d'expériences*, nous avons réalisé dans le même local, 4 autres meules constituées de fumier provenant du même lot que le précédent mais non arsénié. Ce fumier une fois fermenté à l'air libre a été mêlé à un plâtre arsénié à raison de 1 gr. d'arséniate de Pb pour 400 gr. de plâtre, c'est-à-dire une meule.

3) *Enfin, 4 meules préparées toujours avec du fumier* du même lot, mais sans aucune addition d'As ont été plâtrées au plâtre pur et montées dans le voisinage des précédentes. Ces meules nous serviront de test de comparaison quant aux retards que la présence de l'As pourrait entraîner dans l'apparition des champignons sur les milieux arséniés.

Les 3 lots sont lardés le même jour (15 mai) avec des blancs de champignon de même provenance.

Le gobetage est effectué normalement sur les trois lots. le 10 juin, à l'aide de la même terre.

La température assez fraîche du mois de juin 1939 a fortement retardé l'apparition des champignons qui n'a eu lieu que début juillet pour le lot N° 1 (fumier arsénié) et ceci sans grand retard vis-à-vis du lot n° III (témoin). La récolte est normale, les champignons I sont de taille et de couleur habituelle et rien ne les différencie des meules n° III. Quant au lot n° II, plâtre arsénié, il demeure rigoureusement stérile.

B. DOSAGES EFFECTUÉS

Les réactifs utilisés sont rigoureusement purs de toutes traces d'As, les expériences-contrôle faites avant d'entreprendre les dosages témoignent de la pureté parfaite de SO^4H^2 , NO^3H et du Zn fournis par la maison POULENC. Les recherches d'As et de Pb ont été faites séparément dans les diverses parties des champignons obtenus ainsi que nous l'avons vu précédemment. Nous avons opéré sur les pieds, puis sur les chapeaux et lamelles de ces champignons et ceci à divers stades de leur développement et aux diverses époques de leur cueillette s'échelonnant du début à l'achèvement de l'exploitation des meules.

De plus, nous avons pratiqué divers dosages sur le fumier, le plâtre et l'arséniate de Pb utilisés, ceci afin d'y contrôler à l'état naturel, l'absence ou la présence d'As.

1) Minéralisations.

On part de 100 gr. d'une même partie de champignons provenant d'une même récolte.

On les brosse un à un soigneusement, de façon à éviter tout apport de matière étrangère, et surtout de parcelles de fumier arsénié, qui pourraient se trouver incluses dans le pied ou dans les lamelles, ce qui fausserait gravement les résultats.

On les dessèche 24 heures à 100° après les avoir coupés en menus morceaux. On en prélève 5 gr. et on les place

dans un matras de 100 cc. à long col (afin d'éviter les pertes lors du boursoufflement de la substance organique sous l'action des acides et de la chaleur). On ajoute 3 cc. de NO^3H , des billes de verre et l'on fait macérer une demi-heure. Cette macération préalable facilite la liquéfaction de la matière organique. Au bout de ce laps de temps on chauffe durant 5 minutes à feu doux en tenant le Kjeldahl à la main et en agitant fortement pour éviter la carbonisation (les billes de verre aident au brassage du mélange). On arrête le chauffage, on monte le ballon sur un support fixe et l'on ajoute goutte à goutte 3 cc. de SO^4H^2 en agitant avec agitateur en verre afin d'éviter le boursoufflement. Ceci terminé, on chauffe légèrement, on a dégagement de vapeurs nitreuses (d'où nécessité d'opérer sous hotte ayant un bon tirage) et l'on ajoute de temps à autre NO^3H goutte à goutte afin d'éviter l'oxydation (qui se traduit par noircissement). Lorsque l'élimination des vapeurs nitriques est terminée, on plonge au sein du liquide un thermomètre ($0^\circ\text{-}300^\circ$) et poursuivant le chauffage on suit l'élévation de la température. Lorsqu'elle parvient aux environs de $180/190^\circ$ et que le liquide a alors une belle couleur orange foncé, on ajoute goutte à goutte l'acide perchlorique jusqu'à décoloration (environ de 3 à 5 cc.). La minéralisation est terminée. L'addition de 1 cc. de NO^3H termine la clarification de la solution.

Il arrive que suivant les lots ou suivant les parties de champignons traitées, on soit obligé de faire subir quelques légères modifications dans les quantités de réactifs nécessaires à la bonne marche de la minéralisation, malgré cela nous n'avons qu'à nous féliciter du

du choix de cette méthode qui s'est avérée parfaite, même lors de la minéralisation du fumier.

La durée de l'opération (temps de macération non compris) varie entre une heure et une heure et quart. Lorsque la minéralisation a été bien menée (chauffage lent et sans oxydation) aucun dépôt blanchâtre ne doit précipiter lors du refroidissement, ceci étant une des conditions essentielles de l'exactitude des dosages.

2) Dosages de l'As.

Nous avons utilisé l'appareil de GRIFFON et BUISSON décrit plus haut lors de l'exposé de la méthode utilisée à savoir celle de CRIBIER.

L'appareil ayant été lavé au mélange sulfo-chromique, puis rincé plusieurs fois à l'eau distillée, le séchage est fait minutieusement (les tubes sont séchés à l'aide de spirales de papier filtre). On place alors le papier réactif au sublimé à 5 % découpé en bandes de $0,005 \times 0,15$ (préparées et séchées à l'avance, puis conservées à l'abri de la lumière) dans le tube supérieur suivant le diamètre horizontal de ce tube et en ayant soin que lors de tous les dosages, la même face du papier soit tournée vers le haut, car la texture des deux faces du papier « Canson-Montgolfier » utilisé étant différente, la longueur de la tache varie suivant le côté envisagé. Une des extrémités est coincée dans la courbure du tube, ceci assurant la stabilité du papier réactif durant l'expérience, la surface exposée aux dégagements gazeux devant être rigoureusement la même à chaque dosage. Une spirale de papier filtre de 4 cm. de haut est alors placée dans la partie inférieure du tube

vertical à 3 cm. de l'ouverture latérale et ceci afin de déshydrater le dégagement d'hydrogène arsénié.

Le volume du liquide résultant de la minéralisation étant en général de 20 à 30 cc., on le place dans le flacon générateur d'hydrogène, et on amène le volume à 60 cc. (premier trait de graduation) par adjonction d'un mélange de 12 cc. de : SO^4H^2 pur + q. s. d'eau distillée. Le tout est oxydé par MnO^4K ainsi qu'il est dit dans la méthode. Une fois la coloration rose persistante obtenue, une goutte de H^2O^2 diluée au 1/10 transforme l'excès de MnO^4K en sulfate manganeux inactif par rapport au dégagement d' AsH^3 . On complète alors à 75 cc. (2^e trait de graduation) avec de l'eau distillée. Puis on ajoute 8 gr. de Zn pur activé par 10 minutes de contact préalable dans une solution diluée de PtCl . On ajuste rapidement l'ajutage supérieur et l'on place le flacon dans un cristalliseur de 500 cc. contenant de l'eau froide afin d'éviter une élévation de température qui contribuerait à la formation d' H^2S . Le tout est alors disposé dans une enceinte de carton tapissée intérieurement de papier noir afin d'éviter l'action néfaste de la lumière. La durée de dégagement de H est d'environ 3 heures, mais pratiquement au bout de 25 à 30 minutes, la tache proportionnelle à la quantité d' AsH^3 dégagée a atteint sa longueur maximum. On peut donc sans inconvénient arrêter l'expérience après une heure. On fixe le papier par immersion durant 10 minutes dans une solution de IK à 10 %. Lors de ce fixage, on constate que le papier rosit entièrement au début de son immersion ; la tache originellement jaune vire au brun s'allonge sensiblement, puis la partie non imprégnée d'As, redevient blanche, le papier

est ainsi fixé. On le retire de la solution d'IK, on le rince à l'eau distillée et on le sèche à l'abri de l'air entre deux feuilles de buvard blanc renouvelées à chaque expérience. La conservation de ces papiers se fait à l'abri de la lumière.

La quantité d'As dégagée est proportionnelle à la longueur de la tache. Pour l'évaluation quantitative de la quantité d'As, correspondante à chaque tache, on compare la longueur de ces dernières avec celles d'une gamme étalon, réalisée à partir de bandes de papier identiques aux précédentes et obtenues à l'aide du même appareil, dans les mêmes conditions, mais en opérant sur une solution arsénicale titrée au 1/1.000 ainsi qu'il est dit dans l'exposé de la méthode (voir page ci-contre).

Bien observer les taches à comparer sur la même face du papier réactif.

A l'aide de cette méthode, nous avons procédé aux divers dosages mentionnés ci-dessous :

1° Dosages à « blanc », c'est-à-dire uniquement en présence des réactifs, afin de vérifier la pureté de ceux-ci quant à l'arsenic. Ces dosages ont été par la suite répétés périodiquement afin de vérifier si quelques causes fortuites ne venaient pas les souiller.

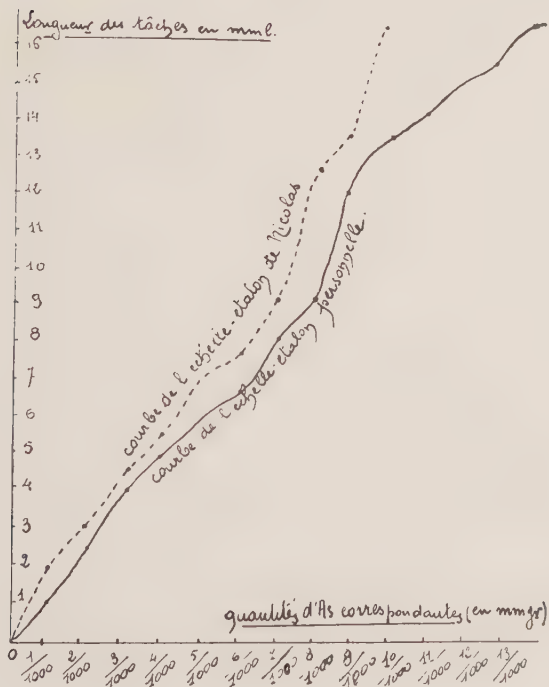
2° Dosages de As « libre », c'est-à-dire de As soluble contenu dans l'arséniate de plomb utilisé.

Pour cela, partant de 0 gr. 10 de ce produit, nous l'avons fait macérer 36 h. dans 50 cc. d'eau distillée, puis nous avons filtré. Sur le filtrat obtenu, nous avons effectué un dosage d'As. Le résultat nous a donné la quantité d'As « libre » dans le produit employé.

3° Dosages de As soluble dans le plâtre utilisé.

Longueur des taches de l'échelle-étalon

Arsenic en mgr.	Longueur en millimètres des taches correspondantes	
	Valeur donnée par Nicolas	Valeur personnelle
0,001	2	1
0,002	3	2,5
0,003	4,5	4
0,004	5,5	5
0,005	7	6
0,006	7,5	6,5
0,007	9	8
0,008	12,5	9
0,009	13,5	12,5
0,010	16,5	13,5
0,011	—	14
0,012	—	15
0,013	—	15,5
0,014	—	16,5
0,015	—	16,5
0,020	20	17,5
0,025	—	20
0,030	23	21,5
0,040	24,5	25,5
0,050	33,50	30,00



Représentation graphique

Pour cela, partant de 40 gr. de plâtre pur, nous les faisons macérer dans 200 cc. d'eau distillée pendant 36 h., en agitant de temps en temps. Puis nous filtrons, et sur une partie aliquote du filtrat, nous effectuons un dosage d'As.

4° Dosages de As dans le fumier.

L'homogénéité du fumier étant tout à fait imparfaite. les résultats obtenus n'ont qu'une valeur moyenne approchée, néanmoins il était utile, croyons-nous, de mettre en évidence, les traces d'arsenic qu'un fumier peut contenir normalement. Nous avons pour cela effectué deux sortes de dosages :

a) Dosages de As « soluble » réalisé sur une partie aliquote du filtrat d'une macération de 48 heures de 100 gr. de fumier (après fermentation) dans 100 gr. d'eau.

b) Dosage de As « total » réalisé sur le produit de minéralisation de 25 gr. de fumier recueilli eux aussi après fermentation.

5° Dosages de As contenu dans le chapeau et dans le pied des champignons récoltés à diverses époques de l'exploitation des meules arsénisées (Lot I).

6° Dosages comparatifs sur les mêmes parties (chapeaux et pieds) des champignons récoltés parallèlement sur les meules non arsénisées de nos cultures expérimentales Lot III).

7° Dosages de As contenu dans des champignons achetés dans le commerce : champignons frais ;

champignons de conserve.

8° Dosages de As contenu dans des champignons après cuisson.

RÉSULTATS OBTENUS

a) Dosage de As « libre » dans l'arséniate de Pb utilisé.

Nous avons opéré sur 3 échantillons de 0 gr. 10 provenant de 3 prélèvements différents. Après macération et filtration, nous avons effectué sur le filtrat aqueux un dosage de As solubilisé et ceci à l'aide de la technique de CRIBIER exposée plus haut. Les quantités d'arsenic ainsi décelées furent :

Echantillon N° 1 :

0 mgr. 10 de As libre pour 0 gr. 10 d'arséniate de Pb en poudre
soit 0 gr. 10 %

Echantillon N° 2 :

0 mgr. 15 de As libre pour 0 gr. 10 d'arséniate de Pb en poudre
soit 0 gr. 15 %

Echantillon N° 3 :

0 mgr. 10 de As libre pour 0 gr. 10 d'arséniate de Pb en poudre
soit 0 gr. 10 %

Nous pouvons donc conclure qu'en tenant compte des erreurs qu'entraîne l'évaluation de la longueur des taches d'As, la teneur de notre arséniate en arsenic libre est d'environ 0 gr. 12 %. Notons en passant que ce chiffre est nettement inférieur à celui publié par les auteurs américains COOK et MAK INDOO qui le situent entre 0 gr. 24 et 0 gr. 46 suivant le lot de produit envisagé.

b) Dosages de As « soluble » dans le plâtre.

Là encore, après macération aqueuse et filtration, nous avons, ainsi qu'il a été dit plus haut, effectué une série de dosages sur 3 échantillons différents du plâtre utilisé.

De la valeur moyenne des résultats, nous concluons que notre plâtre est impur et qu'il contient des traces

d'As libre et soluble : 1/1.000^e de mgr. pour 40 gr., soit 0 mgr. 01 d'As soluble pour 400 gr. de plâtre, dose nécessaire, rappelons-le pour monter une meule de champignons identique à celle utilisée dans nos expériences.

c) Dosage de As dans le fumier.

Opérant suivant le processus indiqué plus haut, nous avons d'abord dosé après macération aqueuse As soluble dans 5 échantillons de fumier, prélevés en divers points du tas utilisé pour le montage de nos meules « témoin » et ceci après la fermentation. Les résultats obtenus furent :

0 mgr. 10 %	/	Soit en moyenne 0 mgr. 07 % d'As libre
0 mgr. 05 %		
0 mgr. 10 %		
0 mgr. 07 %		
0 mgr. 05 %		

D'un autre côté, le dosage de As total dans le fumier après minéralisation, nous a donné de 0 mgr. 50 pour 100 gr. de fumier fermenté.

Notons toutefois, au sujet de cette dernière série de dosages, que la grande quantité de sels minéraux contenus dans le fumier, provoque lors de la minéralisation de ce dernier un dépôt assez important au fond du Kjeldahl.

Ce précipité, en augmentant la viscosité du liquide, trouble très certainement le dégagement de l'hydrogène dans l'appareil de CRIBIER. De ce fait, il se peut très bien que la teneur en As total du fumier soit nettement supérieure au chiffre trouvé. Néanmoins, cette valeur numérique a peu d'importance, le principal étant la mise en évidence à l'état « libre » et à l'état combiné dans un fumier normal.

d) Dosages de As dans les pieds et les chapeaux des champignons récoltés sur les trois meules arsénées du Lot I et Lot II.

LOT I

Meule n° 1. Exploitation du 5 Juillet au 30 Août. Poids total récolté : 2.019 grammes.

No et date de la récolte	Poids de la récolte (en gr.)	Etat des champignons	Poids et parties prélevées (état frais)	Poids après dessiccation (24 h. à 100°)	Teneur en eau %	Echantillon sec sur lequel on effectuera le dosage (en gr.)	Equivalence en champignons dans l'échantillon	Trais (gr. envir.)	Quantité d'As en mgr.	As par kgr. de champignons	As par 100 gr. de champignons secs (mgr.)
Récolte I. 5 Juillet	110	Petite taille	50 gr. chapeau 50 gr. pied	4,98 6,12	90,04 87,76	4 5	40 42	0,0035 0,004	0,087 0,094	0,087 0,090	0,087 0,080
Récolte II. 10 Juillet	329	Champ. ayant apparu le même jour que les précédents, mais plus développés	100 gr. chapeau 50 gr. pied	8,95 4,60	91,05 90,80	5 4	55 43	0,005 0,005	0,090 0,110	0,100 0,125	0,100 0,125
Récolte III. 10 Juillet		Champ. ayant apparu après le 5 Juillet	100 gr. chapeau 50 gr. pied	9,20 5,10	90,80 89,80	5 5	54 49	0,0045 0,0045	0,083 0,091	0,090 0,090	0,090 0,090
Récolte IV. 20 Juillet	453	Taille moyenne	100 gr. chapeau 100 gr. pied	9,15 9,95	90,85 90,05	5 5	54 50	0,0040 0,0045	0,074 0,090	0,080 0,090	0,080 0,090
Récolte V. 30 Juillet	370	Grosse taille	100 gr. chapeau 50 gr. pied	9,02 4,65	90,98 90,70	5 4	55 42	0,0040 0,0030	0,074 0,071	0,080 0,075	0,080 0,070
		Taille moyenne	100 gr. chapeau 50 gr. pied	9,24 5,12	90,76 89,76	5 4	54 48	0,0035 0,0035	0,064 0,073	0,070 0,070	0,070 0,070
Récolte VI. 10 Août	252	Les champ. diminuent en nombre et en grosseur (Ceci est sans doute dû à la températ. des nuits des 7, 8 et 9 Août, qui, avant été assez fraîche, a ralenti l'activité des meules).	100 gr. chapeau 100 gr. pied	9,85 11,22	90,15 88,78	5 10	50 89	0,0035 0,0065	0,070 0,072	0,070 0,065	0,070 0,065
Récolte VII. 20 Août	380	La temp. nocturne étant en hausse, renouveau dans l'activité des meules.	100 gr. pied 100 gr. chapeau	9,05 9,28	90,95 90,72	5 5	55 53	0,0040 0,0040	0,072 0,075	0,080 0,080	0,080 0,080
		Grosse taille									
Récolte VIII. 30 Août	125	La meule semble être épuisée	50 gr. chapeau 50 gr. pied	4,60 5,13	90,80 89,74	4 5	43 48	0,0030 0,0035	0,069 0,073	0,075 0,070	0,075 0,070
		Taille moyenne									

Meule n° 2. Exploitation du 7 Juillet au 4 Septembre. Poids total récolté: 2.257 gr. (Meule non épuisée).

No et date de la récolte	Poids de la récolte (en gr.)	Etat des champignons	Poids et parties prélevées (état frais)	Poids après dessiccation (24 h. à 100°)	Teneur en eau %	Echantillon sec sur lequel on effectuera le dosage (en gr.)	Equivalence en champignons dans l'échantillon	Trais (gr. envir.)	Quantité d'As en mgr.	As par kgr. de champignons	As par 100 gr. de champignons secs (mgr.)
Récolte I. 7 Juillet	350	Taille moyenne	100 gr. chapeau 100 gr. pied	9 10,12	91 89,88	5 10	55 98	0,0075 0,0150	0,135 0,153	0,150 0,150	0,150 0,150
Récolte II. 15 Juillet,	425	Les moucheron s'attaquent la meule ; les champ. récoltés sont légèrement véreux. Après la récolte, on traite la meule avec une solution d'eau de Javel à 1 %	50 gr. chapeau 50 gr. pied	4,85 5,14	90,30 89,72	4 5	41 48	0,0050 0,0060	0,121 0,125	0,125 0,120	0,125 0,120
Récolte III. 25 Juillet	125	Ralentissement dans la production.	50 gr. chapeau 25 gr. pied	4,75 2,95	90,50 88,20	4 2	42 16	0,0035 0,0015	0,083 0,093	0,087 0,075	0,087 0,075
		Champ. petite taille									
Récolte IV. 5 Août	210	Taille moyenne	100 gr. chapeau 50 gr. pied	9,10 5,05	90,90 89,90	5 5	54 49	0,0055 0,0050	0,101 0,102	0,110 0,100	0,110 0,100
Récolte V. 16 Août	385	Grosse taille	100 gr. chapeau 100 gr. pied	9,12 9,42	90,88 90,58	5 5	54 53	0,0050 0,0050	0,092 0,094	0,100 0,100	0,100 0,100
Récolte VI. 25 Août	412	Grosse taille	100 gr. chapeau 100 gr. pied	9,17 9,61	90,83 90,39	5 5	54 53	0,0040 0,0045	0,075 0,084	0,080 0,090	0,080 0,090
Récolte VII. 4 Sept.	350	Taille moyenne	dosage non effectué								

Un cas de force majeure nous ayant obligé d'arrêter alors nos expériences, nous n'avons pu suivre jusqu'à épuisement la production de cette meule.

Meule n° 3. Exploitation du 10 Juillet au 25 Juillet.

No et date de la récolte	Poids de la récolte (en gr.)	Etat des champignons	Poids et parties prélevées (état frais)	Poids après dessiccation (24 h. à 100°)	Teneur en eau %	Echantillon sec sur lequel on effectuera le dosage (en gr.)	Equivalence en champignons dans l'échantillon	Trais (gr. envir.)	Quantité d'As en mgr.	As par kgr. de champignons	As par 100 gr. de champignons secs (mgr.)
Récolte I. 10 Juillet	325	Petite taille	100 gr. chapeau 100 gr. pied	9,81 11,07	90,19 88,93	5 10	50 90	0,0050 0,0100	0,100 0,110	0,100 0,100	0,100 0,100
Récolte II. 20 Juillet	447	Grosse taille.	100 gr. chapeau 100 gr. pied	9,25 10,38	90,76 89,62	5 10	53 96	0,0050 0,0100	0,094 0,100	0,100 0,100	0,100 0,100
Récolte III. 30 Juillet	412	Grosse taille	100 gr. chapeau 100 gr. pied	9,16 10,41	90,84 89,59	5 10	54 96	0,0045 0,0085	0,083 0,088	0,090 0,085	0,090 0,085

La meule est ensuite détruite accidentellement, ce qui ne nous a pas permis de poursuivre plus loin son exploitation.

LOT II.

Meules plâtrées au plâtre arséné.

A la date du 5 Septembre, aucun champignon n'étant apparu sur les 3 meules constituant ce lot, nous n'avons pu, de ce fait, effectuer de dosage.

e) Dosages comparatifs d'As dans les chapeaux et pieds des champignons récoltés sur les trois meules
 « témoins » du Lot III.

Meule n° I. Durée d'exploitation : 30 Juin-25 Août. Poids total récolté : 2 kgr. 450.
 Meule n° II. Durée d'exploitation : 1 Juillet. A la date du 5 Septembre, la meule produisait toujours.
 Meule n° III. Durée d'exploitation : 27 Juin-16 Août, date à laquelle l'apparition de la « môle » a nécessité son évacuation rapide hors de la champignonnière.

Résultat de quelques dosages :

N° et date de la récolte	Etat des champignons	Poids et parties prélevées (état frais)	Poids après dessiccation (24 h. à 100°)	Teneur en eau %	Echantillon sec sur lequel on effectuera le dosage (en gr.)	Equivalence en champignons frais (gr. env.)	Quantité d'As en mgr. dans l'échantillon	As par kgr. de champignons frais (mgr.)		As par 100 gr. de champignons secs (mgr.)
								As par kgr.	As par 100 gr.	
Réc. I. 10 Juillet	Meule I	{ 100 gr. chapeau	9,25	90,75	5	53	0,0030	0,056	0,060	0,060
		{ 100 gr. pied	10,20	89,80	10	98	0,0060	0,060	0,060	0,060
	Meule III	{ 100 gr. chapeau	9,17	90,83	5	54	0,0030	0,055	0,060	0,060
Réc. II. 30 Juillet	Meule II	{ 100 gr. pied	9,95	90,05	5	50	0,0030	0,060	0,060	0,060
		{ 100 gr. chapeau	9,12	90,88	5	54	0,0030	0,055	0,060	0,060
	Meule III	{ 100 gr. pied	9,98	90,02	5	50	0,0030	0,060	0,060	0,060
		{ 100 gr. chapeau	8,95	91,05	5	55	0,0030	0,054	0,060	0,060
		{ 100 gr. pied	9,52	90,48	5	52	0,0030	0,057	0,060	0,060
Réc. III. 20 Août	Meule I	{ 100 gr. chapeau	9,95	90,05	5	50	0,0025	0,050	0,050	0,050
		{ 100 gr. pied	11,65	88,35	10	84	0,0045	0,053	0,045	0,045
	Meule II	{ 100 gr. chapeau	9,05	90,95	5	55	0,0030	0,054	0,060	0,060
		{ 100 gr. pied	9,62	90,38	5	53	0,0030	0,056	0,060	0,060

f) Dosages de As contenus dans des champignons achetés dans le commerce. (Champignons de couche dits « de Paris »).

Etat des champignons	Poids et parties prélevées (état frais)	Poids après dessiccation (24 h. à 100°)	Teneur en eau %	Echantillon sec sur lequel on effectuera le dosage (en gr.)	Equivalence en champignons frais (gr. envir.)	Quantité d'As en mgr. dans l'échantillon	As par kgr. de champignons frais (mgr.)		As par 100 gr. de champignons secs (mgr.)	
1° Champignons frais.										
Lot I	Petite taille	50 gr. chapeau	4.45	91.10	4	45	0.0020	0.044	0.050	
		50 gr. pied	5.45	89.10	5	47	0.0020	0.042	0.040	
Lot II	Taille moyenne	50 gr. chapeau	4.50	91.00	4	44	0.0020	0.045	0.050	
		50 gr. pied	4.95	90.10	4	40	0.0015	0.037	0.037	
2° Champignons de conserves.										
Lot I	Petite taille	100 gr. chapeau	6.03	93.97	5	83	0.0060	0.072	0.120	
		100 gr. pied	8.04	91.96	5	62	0.0045	0.072	0.090	

Rappelons que Nicolas (95) avait trouvé 0 mgr. 079 d'As par kgr. de champignons de conserves frais, et notons, d'autre part, que le taux élevé d'arsenic dans les champignons de conserves desséchés provient de leur forte teneur en eau.

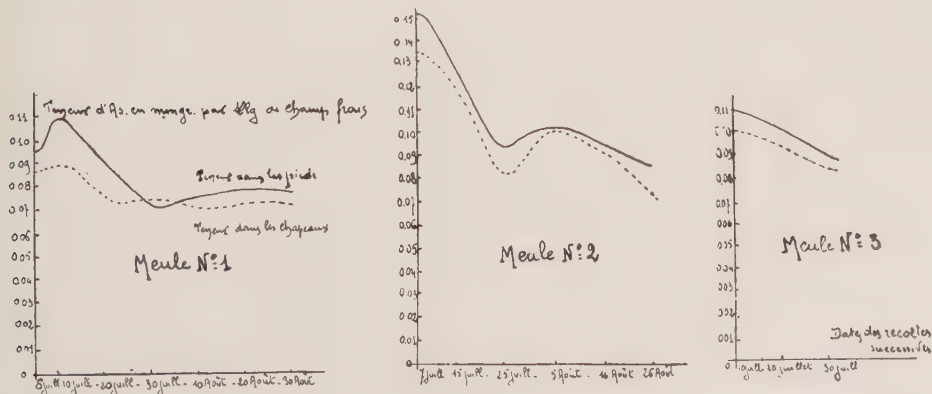
g) Dosages de As contenu dans des champignons frais après cuisson.

	Teneur en As exprimée en mgr. %	
	A l'état cru	Après la cuisson
Récolte N° I, 7 Juillet.		
Lot I, meule n° 2.....	0,140	0,102
Récolte N° VI, 25 Août.		
Lot I, meule n° 2.....	0,080	0,051
Récolte N° I, 10 Juillet.		
Lot III (non ars.).....	0,058	0,032
Récolte N° II, 30 Juillet.		
Lot III	0,056	0,033
Récolte N° III, 20 Août.		
Lot III	0,055	0,028
Champ. achetés dans le commerce.		
Lot I (champ. frais)..	0,041	0,029
Lot II (champ. frais)..	0,040	0,025

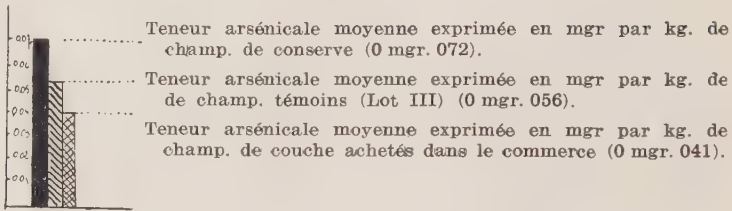
REPRESENTATION GRAPHIQUE DES RESULTATS

A) Teneur en arsenic exprimée en mgr. par kg. de champignons frais.

a) Champignons du Lot I cultivés sur milieu arsénié : variation de la teneur arsénicale en fonction de la date de récolte.

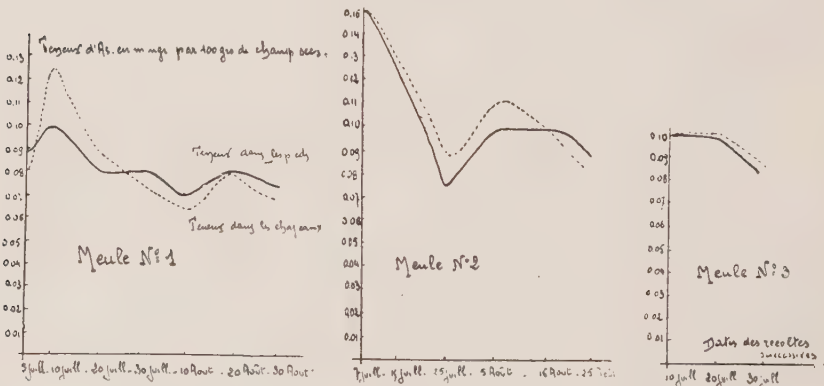


b) *Champignons normaux.*

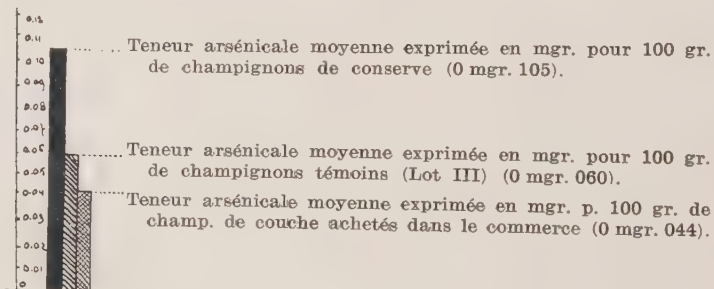


B) *Teneur en arsenic exprimée en mgr. pour 100 gr. de champignons secs.*

a) *Champignons du Lot I cultivés sur milieu arsénié : variation de la teneur arsénicale en fonction de la date de récolte.*



b) *Champignons normaux.*



De la considération des graphiques ci-dessus (pp. 141 et 142), nous voyons que :

1° La teneur en As du mycélium des champignons poussant sur milieux arséniés par l'arséniate de Pb, est plus grande que celle des champignons ne subissant aucune variante dans leur culture, bien que ces derniers contiennent eux aussi de l'As.

Donc, As provenant des insecticides arséniés insolubles, est susceptible d'être absorbé, puis fixé par le mycélium cryptogamique.

2° La teneur en As, est plus grande dans le pied que dans le chapeau de ces champignons. D'autre part, elle décroît avec la durée d'exploitation de la souche de champignons.

3° Le passage de As dans la cellule cryptogamique peut avoir plusieurs causes :

a) Présence de As soluble dans les fumiers et les plâtres utilisés, ceci expliquant la présence de As dans les champignons cultivés sur milieux normaux.

b) Présence d'une assez forte proportion d'arsenic « libre » dans les arséniates de Pb utilisés en agriculture. Il découle de cela, que cet As soluble présente donc, du fait de son absorption possible par les végétaux, un nouveau danger qui vient s'ajouter à celui de la « brûlure » des feuillages dont nous avons longuement parlé ci-dessus. Il y aurait donc intérêt à utiliser des arséniates plus purs que ceux actuellement en vente et dans lesquels la quantité d'As libre et soluble serait négligeable.

c) Enfin, il peut y avoir solubilisation de As « com-

biné » par l'action des acides et des diastases du végétal.

En résumé, des valeurs numériques de nos résultats, nous pouvons conclure que, si les champignons sont susceptibles d'absorber, puis de fixer As à partir des arsénicaux insolubles, la quantité décelée ne semble pas devoir toutefois entraîner des accidents pathologiques en cas d'absorption. En effet, l'apparition d'intoxications chroniques nécessitant la consommation journalière et prolongée de doses d'As variant entre 0 mgr. 10 et 0 mgr. 20, ceci équivaldrait à l'absorption quotidienne de 1 à 2 kg. de tels champignons !!!

Enfin, la cuisson abaisse en assez fortes proportions (40 à 50 %) cette teneur en toxique. Mais l'arsenic passant alors dans le liquide de cuisson qui est le plus souvent une sauce cuisinée, la quantité d'As ingérée par le consommateur demeure la même.

3) Dosages du Pb.

1° PRÉPARATION DES DIVERS RÉACTIFS UTILISÉS.

a) *Préparation extemporanée de SO^4Ca .*

On prépare deux solutions normales, l'une de chlorure de calcium contenant 111 gr. de ce sel parfaitement pur pour 1.000 grammes, l'autre de sulfate de soude contenant 144 gr. de ce sel pur et anhydride pour 1.000 grammes. On mêle ces deux solutions à parties égales dans un vase à précipiter, on agite, puis on laisse quelques heures en contact. On filtre sur papier, et on porte le filtre à l'étuve à 100° pendant 24 heures. Le résidu

constitué par une poudre blanche, est du sulfate de calcium pur que nous pulvériserons avant utilisation.

b) Préparation de l'alcool dilué-acidifié.

On l'obtient par mélange des quantités suivantes :
750 cc. H^2O + 20 cc. SO^4H^2 concentré + 200 cc. alcool 95°.

c) Préparation de l'alcool à 70°.

La table de mouillage des alcools nous indique le mélange suivant : 676 gr. alcool 95° + 324 gr. au distillée.

d) Préparation de la solution d'acétate d'ammoniaque à 240 gr. par litre.

L'acétate d'ammoniaque nécessaire est réalisé extemporanément à partir de la solution officinale de ce sel dont la préparation reproduite ci-dessous figure au Codex, page 48.

Acide acétique cristallisé	150 gr.
Eau distillée	850 gr.
Sesquicarbonate de NH^3	Q. S.

« Mélangez l'eau et l'acide dans une capsule de porcelaine ; chauffez légèrement. Ajoutez par petits fragments le sesquicarbonate d'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement alcaline au tournesol. Laissez refroidir ».

Cette solution est abandonnée sous cloche dans un cristalliseur de façon à exposer une grande surface à l'atmosphère maintenue sèche. Par évaporation, on obtient des cristaux d'acétate d'ammoniaque. On opère sur 1.500 cc. de soluté, afin d'obtenir la quantité d'acé-

tate d'ammoniaque nécessaire à la réalisation de 1 litre de solution.

2° RÉALISATION DE LA GAMME ÉTALON.

On pèse 10 gr. de nitrate de Pb pur (produit par laboratoire de la maison Rhône-Poulenc). On les place dans une cuve à 105° et on les dessèche jusqu'à poids constant (durée de la dessiccation environ 6 heures). On prélève alors 8 gr. de ce sel, et on le fait dissoudre dans q. s. d'eau distillée de façon à obtenir une solution à 8 ‰. Pour cela, on fait dissoudre dans 900 gr. d'eau, puis on complète par addition le volume à 1.000 gr. On obtient ainsi une solution renfermant 1 mgr. de Pb cristallisé par gramme. On prélève 10 gr. de cette solution, et on les place dans un ballon jaugé de 1.000 cc. que l'on complète avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution dont 1 cc. correspond à 1/100 de mgr. de Pb.

Ayant disposé 10 tubes à essai de 17 × 170 mm. dans un support, on met respectivement dans chacun de l'un d'eux : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 cc. de la solution titrée préparée ci-dessus. Puis on ajoute dans chacun des quantités égales de solution d'acétate d'ammoniaque à 8/1.000. On complète à 15 cc. le volume de chaque tube avec de l'eau distillée, puis après avoir neutralisé par addition de une à deux gouttes d'acide acétique dilué au 1/10, on ajoute 1,5 cc. d'une solution de gélatine à 5 % et 2 cc. d'eau saturée d'H²S. On obtient des troubles correspondant aux quantités de Pb trouvées dans chaque tube, à savoir respectivement :

1/100, 2/100, 3/100, 4/100, 5/100, 6/100, 7/100, 8/100, 9/100, et 1/10 mgr.

On bouche chaque tube et on conserve cette gamme étalon dans un endroit frais et à l'abri de la lumière afin d'éviter le noircissement des solutions plombiques, qui la constitue.

3° DOSAGES DU Pb

CONTENU DANS LES MYCÉLIUMS DES CHAMPIGNONS.

La phase de minéralisation est menée d'une façon identique à celle décrite lors du dosage de l'As. A la fin de l'opération, le Pb, s'il existe, est à l'état de SO^4Pb , dans le liquide provenant de la minéralisation.

On transvase le contenu du Kjeldahl dans un tube de centrifugeuse. Après avoir rincé le ballon avec 1 cc. d'eau distillée, on ajoute à cette eau de rinçage 0 gr. 20 de SO^4Ca préparé extemporanément ainsi qu'il est dit ci-dessus. Ce sel de calcium absorbe SO^4Pb , et facilite sa sédimentation. On procède à un nouveau rinçage à l'aide de 10 cc. d'alcool dilué et acidifié et on mêle le tout par agitation du tube, à savoir, le liquide de minéralisation et les deux liqueurs de rinçage. Après 5 minutes de centrifugation à 5.000 t/m. on décante sur filtre Iéna G⁴. Enfin, on termine le rinçage du Kjeldhal par plusieurs additions successives de 10 cc. d'alcool à 70°, centrifugation et décantation sur le même filtre, jusqu'à ce que l'alcool filtré ne soit plus acide au tournesol. En général une, ou au maximum deux additions d'alcool, suffisent pour parvenir à ce résultat. A ce moment, tout le sulfate de Pb contenu dans le Kjeldhal a été entraîné dans le tube à centrifuger et s'est déposé au fond. On ajoute alors 10 cc. de la solution d'acétate d'ammoniaque préparée ainsi qu'il a été dit plus haut, et on assure la

parfaite solution de SO^4Pb dans ce solvant en chauffant jusqu'à ébullition. Le Pb passe à l'état d'acétate de Pb dissous, tandis que SO^4Ca reste insolubilisé. Cette solution est jetée bouillante sur le même filtre que précédemment, on obtient ainsi la dissolution des traces de SO^4Pb qui auraient pu être entraînées lors des décantations. Le sel de calcium insoluble se dépose par contre sur le filtre. On répète une fois cette opération afin de bien recueillir tout le Pb, ceci avec 5 nouveaux cc. de solution d'acétate d'ammoniaque. Le filtrat obtenu contient tout le Pb à doser à l'état d'acétate de Pb. On l'évapore dans une capsule au bain marie à feu très doux, jusqu'à obtention d'un volume de 10 cc. On transvase le tout dans un tube à essai de 17×170 mm., on rince la capsule avec 1 à 2 cc. d'eau distillée que l'on ajoute au résidu d'évaporation. On complète à 15 cc. avec de l'eau distillée. On ajoute alors 1,5 cc. de solution de gélatine pure à 5 % et 2 cc. d'eau saturée d' H^2S . Le louche obtenu est proportionnel à la quantité de Pb contenu dans le liquide de minéralisation. On peut évaluer cette dernière par comparaison avec les tubes étalon, à l'aide du colorimètre de Dubosq ainsi qu'il a été dit plus haut dans l'exposé de la technique de MACHEBOEUF.

Avant de procéder à un nouveau dosage, on procède au décolmatage du filtre par un contact de plusieurs heures avec un bain de SO^4H^2 au 1/5 afin de dissoudre SO^4Ca qui en obstrue les pores (durée du contact : 10 h. environ).

A l'aide de cette méthode, nous avons procédé à diverses séries de dosages chez les champignons récoltés sur les meules arsénisées et sur les meules témoins. Mais pas

plus dans un cas que dans l'autre, nous n'avons pu mettre en évidence la moindre trace de Plomb. La technique utilisée ne nous permettant pas de doser des quantités de ce métal inférieures au 1/1.000 de mgr., nous concluons donc que la teneur en plomb du mycélium des cryptogames poussant sur milieu traité à l'arséniate de plomb, est nulle, ou tout au moins inférieure à 0 mgr. 01 pour la valeur de la prise d'essais envisagée. Nous avons opéré sur des prises d'essais de l'ordre de 50 gr. donc nous avons pour résultat :

Teneur en Pb du mycélium des champignons cultivés sur milieu traité à l'arséniate de plomb :

0 mgr. 02 pour 100 gr. de champignons frais, ou 0 mgr. 2 ‰.

Donc là encore, aucun danger d'intoxication puisque la dose minima quotidienne susceptible d'entraîner l'arsénisme est de l'ordre de 8 à 10 mgr. selon ZANGGER.

Ce résultat négatif peut s'expliquer du fait que le Pb se trouve entièrement dans l'arséniate diplombique à l'état de combinaison stable qui résiste à toute tentative de morcellement de la part des agents atmosphériques, diastatiques ou chimiques.

CHAPITRE III

ESSAIS SUR LA TOXICITÉ DES POUSSIÈRES ARSÉNIÉES

A) PROCESSUS DES EXPÉRIENCES

Nous avons prélevé dans un jardin une assez grande quantité de terre arable que nous avons tamisée grossièrement. Après dessiccation à 100° pendant 24 h. et pulvérisation au mortier de bronze, nous l'avons tamisée à nouveau, mais cette fois très finement. Puis nous avons mélangé de façon très homogène :

2 gr. d'arséniate de Pb + 998 gr. de terre préparée.

Le mélange à 2 ‰ ainsi obtenu, a été insufflé à l'aide d'un soufflet à poudre insecticide, dans les cages respectives de 4 cobayes. Chacune de ces cages étant, durant l'opération, entourée de cloisons de carton afin d'éviter la dissémination aux alentours de notre poussière arsénisée.

L'insufflation a été répétée 2 fois par jour, matin et soir dans chaque cage et ceci à raison de 5 gr. de pous-

sière chaque fois. Les dimensions des 4 cages étant les mêmes (47 cm. × 32 cm.), nous estimons que la souillure des aliments répartis sur le sol de ces dernières était identique.

Parallèlement à ces expériences nous avons mis en observation dans une autre cage, un 5^e cobaye-témoin nourri normalement.

Les 5 sujets étaient alimentés chaque jour à l'aide d'herbes provenant d'une même pelouse. Pendant toute la durée de l'observation nous avons recueilli chaque jour les urines de chaque cobaye, et nous avons effectué sur ces dernières différents dosages, à savoir :

1° Dosage de l'urée (par la méthode à l'hypobromite de AMBARD, l'absence de NH^3 dans les urines des herbivores permettant de ne pas utiliser la méthode au xanthidrol).

2° Dosage des chlorures (par la méthode CHARPENTIER-VOLHARD).

3° Recherche par les méthodes CRIBIER et MACHE-ROEUF de l'As et du Pb dans les urines après minéralisation de ces dernières.

Au bout de cinquante jours, nous avons sacrifié les cobayes survivants et nous avons procédé, après minéralisation, à la recherche et au dosage de l'arsenic dans le foie et les reins de ces animaux.

B) RÉSULTATS

Nous avons résumé dans le tableau ci-dessous l'ensemble des résultats.

COBAYE		TEMPOIN	N° I	N° II	N° III	N° IV
Signature des cobayes (ext. patte ant. droite)		Noire	J. et blanc.	N. et blanc.	J. et noire	Blanche
Poids initial		525 gr.	480 gr.	455 gr.	505 gr.	470 gr.
1 ^{er} jour : Vol. urine		14 cc. 5	12 cc.	25 cc.	15 cc.	20 cc.
Urée %		6,70	6,45	6,35	5,38	5,95
Chlorures % (en NaCl)		2,80	2,15	2,85	3,27	2,95
Recherche de As et de Pb		Néant	N	N	N	N
Aspect physique		Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
5 ^e jour : Vol. urine		32 cc.	23 cc.	30 cc.	35 cc.	25 cc.
Urée %		6,50	6,60	5,90	4,95	5,80
Chlorures % (en NaCl)		4,40	2,92	2,50	2,92	2,50
Recherche de As et de Pb		Néant	N	N	N	N
Aspect physique		Normal	Normal	Normal	Énévé	Normal
10 ^e jour : Vol. urine		25 cc.	18 cc.	26 cc.	20 cc.	Urine non
Urée %		6,00	5,60	6,00	4,64	recueillie
Chlorures % (en NaCl)		3,15	2,20	2,35	2,34	—
Recherche de As et de Pb		Néant	N	N	N	—
Aspect physique		Normal	Inquiet	Normal	Normal	Normal
15 ^e jour : Vol. urine		18 cc.	15 cc.	20 cc.	17 cc.	24 cc.
Urée %		6,00	4,35	4,50	3,08	5,25
Chlorures % (en NaCl)		3,51	1,87	1,90	2,50	2,15
Recherche de As et de Pb		Néant	N	N	N	N
Aspect physique		Normal	Apathique	Normal	Apathique	Énévé
20 ^e jour : Vol. urine		46 cc.	Urine non	19 cc.	24 cc.	
Urée %		5,80	recueillie	4,80	5,15	
Chlorures % (en NaCl)		3,60	—	1,60	2,88	(1)
Recherche de As et de Pb		Néant	—	N	N	
Aspect physique		Normal	Apathique	Normal	Normal	

(1) Ce cobaye a été trouvé mort dans sa cage le matin du 19^e jour. — Aspect des viscères : Foie et reins normaux ; estomac et gros intestin congestionnés. — Poids : 465 gr.

COBAYE	TEMOIN	N° I	N° II	N° III	N° IV
30 ^e jour : Vol. urine	30 cc.	25 cc.	28 cc.	20 cc.	—
Urée %	5,90	4,80	5,15	3,86	—
Chlorures % (en NaCl)	3,51	2,10	1,70	2,75	—
Recherche de As et de Pb	Néant	N	N	N	—
Aspect physique	Normal	Apathique	Enervé	Normal	—
40 ^e jour : Vol. urine	24 cc.	20 cc.	19 cc.	21 cc.	—
Urée %	6,05	4,10	4,90	3,65	—
Chlorures % (en NaCl)	4,44	1,90	1,85	2,50	—
Recherche de As et de Pb	Néant	N	N	N	—
Aspect physique	Normal	Normal	Inquiet	Apathique	—
50 ^e jour : Abatage des 4 survivants	552 gr.	460 gr.	450 gr.	495 gr.	—
Poids final	Normal	Normal	Normal	Normal	—
Aspect des viscères					

Après examen des viscères, nous avons prélevé le foie et les reins de chaque animal. Avant procédé à l'ablation de la vésicule biliaire, d'une part, et des capsules surrénales, d'autre part, ainsi que des graisses adjacentes à ces organes, nous avons pesé, puis minéralisé, chacun d'eux par la méthode nitro-sulfo-perchlorique décrite plus haut. Si les organes ont été convenablement dégraissés, il ne doit pas se former de pellicule de graisse à la surface du liquide de minéralisation après refroidissement. Cette pellicule peut enrayer le dégagement de AsH_3 et entraîner, de ce fait, d'assez fortes erreurs par défaut lors du dosage de As.

Sur ces liquides, nous avons opéré à l'aide de la méthode de CREBIER des dosages d'arsenic. Voici les résultats obtenus :

COBAYE	TEMOIN	N° I	N° II	N° III	N° IV
Poids du foie	25 gr.	14 gr.	11 gr.	22 gr.	15 gr.
Quantité d'As décelée dans le foie	Néant	0 mgr. 004	0 mgr. 003	0 mgr. 003	0 mgr. 0015
Poids des reins	7 gr.	5 gr. 50	4 gr.	6 gr.	5 gr.
Quantité d'As décelée dans les reins	Néant	0 mgr. 0015	0 mgr. 001	0 mgr. 0015	Néant

De la considération de ces deux tableaux, nous pouvons conclure :

1° La présence quotidienne de traces d'arsenic (0 gr. 01), mêlées à des poussières terreuses, sur les aliments de petits herbivores, n'entraîne pas de troubles graves chez ces derniers, même si le traitement arsénical se prolonge ; la mort du cobaye N° IV étant due à une congestion de l'appareil digestif consécutive à l'absorption d'herbages mouillés.

2° Au bout de 50 jours d'un tel traitement, l'aspect physique de ces animaux n'a pas changé mis à part un léger amaigrissement et une diminution dans leur vitalité. Mentionnons aussi un abaissement très net du pourcentage de l'urée et des chlorures.

3° A aucun moment, nous n'avons pu déceler ni le Pb, ni l'arsenic dans leurs urines. Toutefois, à l'autopsie, le dosage d'As dans les organes (Foie et rein) donne des résultats positifs, bien que l'aspect de ces derniers soit normal.

De nos expériences, il résulterait donc que les poussières arsénisées transportées par les vents ne présenteraient aucun danger grave vis-à-vis des petits herbivores, tel que le gibier à poil par exemple, même si la nourriture de ce dernier en était assez fortement souillée.

Toutefois, n'ayant recherché l'As ni dans le cerveau, ni dans les poils, et n'ayant d'autre part procédé à aucun dosage de Pb dans les viscères de nos cobayes, nous estimons que nos conclusions ne peuvent être pertinentes, car elles portent sur des expériences à la fois trop peu nombreuses et incomplètes.

Conclusions

I. — Après avoir donné dans notre premier chapitre une vue générale sur l'état actuel des moyens dont dispose l'agriculteur pour lutter contre les divers fléaux qui désolent ses cultures, nous avons résumé l'ensemble des lois régissant l'utilisation en tant que parasiticide des toxiques en général et des arsénicaux en particulier.

II. — Considérant en détail les sels solubles et insolubles de l'arsenic, employés en agriculture, nous avons étudié leur toxicité par rapport à l'homme et par rapport aux animaux. Parmi eux, l'arséniate de plomb le plus utilisé des arsénicaux insolubles a particulièrement retenu notre attention.

III. — Désirant apporter notre contribution à l'étude de la toxicologie de ce produit, nous avons envisagé deux dangers provenant de son épandage sur les terrains cultivés :

a) D'une part, les possibilités d'absorption et de fixation éventuelles de l'arsenic et du plomb par le mycélium des champignons comestibles poussant sur des terrains imprégnés d'arséniate de Pb. A ce propos, nos expériences

ces portant sur *Psalliota Campestris* ont donné quelques renseignements sur la culture de cette variété dite « champignons de couche ».

b) D'autre part, considérant non plus l'arséniate de plomb qui a pénétré dans le sol, mais celui demeuré en surface, nous avons étudié les dangers d'intoxication encourus par les herbivores de petite taille broutant des herbages souillés par les poussières arséniées que véhiculent les vents.

IV. — Des résultats de nos expériences, il découle les conclusions suivantes :

a) Bien que l'arsenic soit susceptible d'être absorbé, puis fixé à partir de l'arséniate diplombique par le mycélium des champignons comestibles, la consommation de tels cryptogames ne semble pas devoir entraîner des troubles organiques chez l'être humain, nos dosages ayant décelé des teneurs arsenicales de l'ordre de 0 mgr. 11 au maximum pour 100 grammes de tels champignons à l'état frais ; ce qui, en définitive, représente à peine le double du pourcentage de ce toxique mis en évidence dans des champignons normaux de conserve (0 mgr. 07 à 0 mgr. 08), ou frais (0 mgr. 04 à 0 mgr. 06).

b) Ces mêmes mycéliums n'absorbent pas le plomb.

c) Des cobayes nourris durant 50 jours à l'aide d'herbages saupoudrés journellement de poussières mêlées à de l'arséniate diplombique n'ont donné aucun signe de troubles physiques graves malgré la teneur assez forte de ces poussières en arsenic. Bien qu'à l'autopsie, nous ayons trouvé dans leurs viscères (foie et reins) des traces

d'arsenic de l'ordre du 1/1.000 de mgr., nous n'avons constaté avant leur abatage aucun changement dans leur aspect physique, mis à part un léger amaigrissement et une diminution de leur vitalité. A aucun moment, nos dosages ne nous ont permis de mettre en évidence le passage du plomb et de l'arsenic dans leurs urines.

De ces résultats, joints à ceux des auteurs ayant traité de questions similaires, il apparaîtrait que la toxicité de l'arséniate diplombique ou arséniate acide de plomb, tout en demeurant non négligeables est peut-être inférieure à ce que la rumeur populaire tendrait à faire croire, tout au moins en ce qui concerne son épandage accidentel sur le sol des cultures traitées.

V. — Il y aurait lieu de poursuivre nos expériences en opérant d'une part vis-à-vis des champignons à l'aide d'autres arsénicaux insolubles tel que l'arséniate d'alumine, et d'autre part, vis-à-vis des cobayes en multipliant les observations et en recherchant l'arsenic dans le cerveau et les poils ainsi que le plomb dans les viscères. La mobilisation d'Août 1939 nous ayant empêché d'effectuer toutes les recherches que nous nous étions proposé.

Vu et approuvé,
Le Doyen :
LÉPINE.

Vu,
Le Président de la Thèse .
P. MANCEAU.

Vu et permis d'imprimer :
Lyon, le 18 Avril 1941.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université :
GAU.

Bibliographie

A) INDEX BIBLIOGRAPHIQUE DES PUBLICATIONS ET OUVRAGES GÉNÉRAUX CONSULTÉS PAR L'AUTEUR

1° PRINCIPALES PUBLICATIONS.

ANNALES :

Annales de Chimie et de Pharmacie.

Annales des Epiphyties.

Annales d'Hygiène publique et de Médecine légale.

Annales des Falsifications et des Fraudes.

Annales des Sciences naturelles-Botanique.

ARCHIVES :

Archives d'Hygiène.

BULLETINS :

Bulletins de l'Académie de Médecine de Paris.

*Bulletins des Sciences pharmacologiques (B.S.P) et son
supplément phytopharmaceutique.*

*Bulletins de la Société de Pathologie végétale, 16, rue
Buffon, à Paris.*

Bulletins « The Analyst ».

COMPTES-RENDUS :

- C. R. de l'Académie des Sciences (C.R.).*
C. R. des Séances de la Ligue de lutte contre les ennemis des cultures, 129, Bd St-Germain, à Paris.
C. R. des Congrès de la Défense sanitaire des Végétaux (édit. même adresse).
C. R. Académ. agric.

JOURNAUX :

- Brit. Med. Journal.*
Chemischer Abstrakt.
Chemischer Zeitung.
Journal American Chem.
Journal Amer. Medical Association.
Journal industriel d'Hygiène.
Journal de Pharmacie et Chimie (J.P.C.).
Journal de la Société de Chimie industrielle.

REVUES :

- Biochemischer Zeitschrift.*
Revue de Pathologie végétale et d'Entomologie agricole, 91, Bd St-Germain, à Paris.

2° OUVRAGES GÉNÉRAUX.

- BALACHOWSKY et MESNIL : Les insectes nuisibles aux plantes cultivées. (Edit. Busson, 117, rue des Poissonniers, à Paris).
- BARTHE : Toxicologie chimique.
- Codex medicamentarius* 1938, Tomes 1 et 2.
- DONGE et ESTIOT : Les insectes et leurs dégâts. (Edit. Lechevalier, Paris, 1921).
- FONZES-DIACON : Toxicologie.

- Guide pratique pour la Défense sanitaire des Végétaux.* (Edit. de la Maison d'Agriculture, 129, Bd St-Germain, à Paris).
- GUILLAUME : Les animaux ennemis de nos cultures. (Edit. Vigot 1938, 23, rue de l'Ecole de Médecine, Paris).
- LAFFORGUE et LOUIS : Traité pratique d'Arboriculture fruitière. (Edit. Tisserand, 144, rue Ste-Catherine, Bordeaux).
- OGIER et KOHN-ABREST : Toxicologie chimique.
- PÉLLERIN : Guide pratique de l'expert chimiste en denrées alimentaires. (Edit. Paris, 1928).
- PROGIL (Société anonyme) : Nos cultures, leurs parasites, leurs traitements. (Edit. Ets Progil, 10, quai Serin, Lyon).
- SOLVAY (Ets) : La lutte contre les parasites et les maladies des plantes. (Lib. J. B. Baillière 1936, 19, rue Hautefeuille, Paris).
- TROUVELOT et WUILLAUME : Manuel guide des traitements insecticides et fongicides des arbres fruitiers. (Edit. Chevalier, 12, rue de Tournon, Paris).

B) MÉMOIRES ORIGINAUX

1. ALOYD et RODIER. — Origine de l'arsenic dans les eaux minérales. *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. 35, p. 527.
2. BALACHOWSKY. — Le pou de San José. *Revue path. végétale*, 1932, t. XIX, p. 159.
3. BALACHOWSKY et MESNIL. — Les insectes nuisibles aux plantes cultivées. T. II, p. 1768.
4. BANG. — Der physiologische Arsengehalt des Harns und damit zusammen hängende Fragen I. *Biochem. Ztsch.*, 1925, t. 165, pp. 364-410.
5. BARTH (E.). — Recherches sur le contenu en plomb des os humains. *Arch. path. Anat. (Virchow's)*, 1931, t. 281, pp. 146-151.

6. BERRY (E. H.). — Rapport sur la détermination du plomb dans les aliments. *J. Assoc. Official Agr. Chem.*, 1931, t. 14, pp. 452-454.
7. BERTRAND (G.). — Sur la recherche et sur l'existence de l'arsenic dans l'organisme. *Bull. Soc. Chim.*, 1902, t. 27, p. 852.
8. BERTRAND (G.). — Nouvelles recherches sur l'arsenic dans l'organisme. *Ann. Inst. Pasteur*, 1903, t. 17, p. 1.
9. BERTRAND (G.). — Sur la recherche et sur la présence de l'existence de l'arsenic chez les animaux. *Ann. Ch. Ph.*, 1903, t. 29, p. 270.
10. BERTRAND (G.) et CIUREA (V.). — Le plomb dans l'organisme animal. *Comp. rend.*, 1931, t. 192, pp. 990-992.
11. BERTIN-SANS et ROS. — L'emploi de l'arsenic en agriculture. Ses dangers. *Montp. Méd.*, 1907, t. 25, pp. 323-332.
12. BLONDEL (R.). — Contribution à l'étude des intoxications par l'hydrogène arsénié dans l'industrie. *Thèse Doct. méd.*, Lyon, 1929.
13. BLOOMFIELD (J. J.) et ISBELL (H. S.). — La présence de poussières de plomb et de fumées dans l'air des rues, les ateliers de réparations d'automobiles et les établissements industriels des grandes villes. *J. Ind. Hyg.*, 1933, t. 15, pp. 144-149.
14. BORDAS. — Bières arsénicales en Angleterre. *Ann. Hyg. publ. et Méd. lég.*, 1901, t. 46, p. 97.
15. BORNAND (L.) et DUMONT (M. R.). — Analyse des aliments et destruction de la matière organique par l'acide perchlorique. *Ann. Fals.*, 1933, t. 26, pp. 406-408.
16. BOUGAULT. — De l'arsenic dans la glycérine. *J. p. c.*, 1902, t. 15, p. 527.
17. Modification au réactif hypo-phosphoreux chlorhydrique. *J. p. c.*, 1907, t. 26, p. 13.
18. BOYD (C.) et GANGULY (H. D.). — Le plomb dans l'urine. *Indian J. Med. Research.*, 1932, t. 19, pp. 75-80.

- 19 BRETEAU. — Sur la teneur en arsenic des vins provenant de vignes traitées par les composés de l'arsenic. *J. p. c.*, 1908, t. 28, p. 154.
20. BRETEAU. — L'arsenic dans les vins traités par des solutions arsénicales. *Bull. Sc. Ph.*, 1908, 214 ; *Ann. falsif.*, 1909, p. 47.
21. BRETON (R.). — Contribution à l'étude de l'influence sur l'organisme des aliments de conserve. Recherche, dosage et rôle du plomb. *Th. Doct. Pharm.*, Lyon, 1935.
22. BROUARDEL. — Etudes sur l'arsénicisme. *Thèse*, Paris, 1897.
23. BROUARDEL. — Empoisonnements par l'arsenic. *Arch. gén. de Méd.*, Paris, 1900, t. 4, p. 614.
24. CARLSON (A. J.) et WOELFEL (A.). — Propriétés toxiques de l'arséniate de plomb et sa solubilité dans le suc gastrique humain. *New. Hampshire Agr. Expt. Sta. Bull.*, 1917, t. 183, pp. 24-37.
25. CAZENEUVE. — Sur les accidents d'intoxication par les arsénicaux à l'occasion des traitements de la vigne contre la cochyliis. *Bull. Acad. de Médecine*, Paris, 1911, t. 66, pp. 8-11.
26. CAZENEUVE et CHANTEMESSE. — Sur l'emploi des composés arsénicaux en agriculture considéré au point de vue de l'hygiène publique. *Bull. Acad. Méd.*, Paris, 1909, t. 61, pp. 17-57.
27. CHAPMAN (A. CHASTON) et LINDEN (H.). — La présence de plomb et autres impuretés métalliques dans les crustacés marins et les coquillages. *Analyst.*, 1926, t. 51, pp. 563-564.
28. CHAZE et SARAZIN. — Nouvelles données expérimentales et biologiques sur la môle. *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 1936, t. XVIII, p. 1.
29. CONGIT. — Vins empoisonnés d'Hyères. *Ann. Hyg. publ. et Méd. lég.*, 1888, t. 20, p. 348.

30. COOKSEY (T.) et WALTON (S. G.). — Détermination électrolytique du plomb dans l'urine. *Analyts.*, 1929, t. 54, pp. 97-99.
31. COSTANTIN. — Sur la culture du champ. comest. dit « pied bleu » (*Tricholoma Nudum*). *Rev. gén. Bot.*, 1901, t. XIII, pp. 449-476.
32. COSTANTIN. — Nouveaux résultats exp. sur la cult. de « l'argouane » (*Pleurotus Eryngii*). *C. R.*, 1926, t. CLXXXIII, p. 1073.
33. COSTANTIN. — Etude sur la culture des Basidiomycètes. *Rev. gén. Bot.*, 1891, t. III, p. 97.
34. COSTANTIN. — La culture de la morille et sa forme conidienne. *Ann. Sc. Nat. bot.*, 1936, t. XVIII, p. 111.
35. COSTANTIN et MATRUCHOT. — Préparation du blanc pur. *C. R.*, 1893, t. CXVII, p. 170.
36. CRIBIER. — Sur la recherche de l'arsenic disséminé dans les médicaments chimiques. *Thèse*, Paris, 1921.
37. CROSSETTI (L.) et FOSCONI (A.). — Le tableau clinique de l'intoxication subaiguë par le plomb. *Paris Médical*, 2 mars 1935, p. 204.
38. DARNIAT. — Recherches sur le passage de l'arsenic dans le lait humain après arsénothérapie. *Thèse Doct. Univ. Lyon*, 1921.
39. DEIRUN (C.). — Recherche du plomb dans la poterie de cuisine. *Ann. Fals.*, 1924, t. 17, p. 467.
40. DÉMOLON, BURGEVIN et MARCEL. — Cult. du champ de couche sur fumier artificiel. *Ann. Sc. nat. bot.*, 1937, t. XIX, p. 141.
41. DENIGÉS. — Les empoisonnements par l'arsenic. *Rev. Scientif.*, Paris, 1909, t. II, pp. 490-494.
42. DIOSCORIDE. — Dioscoridis Materia Medica. Lib. I, cap. 93.
43. DONNEL (Mac) et SMITH. — The arseniate of lead. *Journal Amer. Chem.*, 1917, p. 29.

44. DOUARD (L.). — De l'emploi des cantharides comme insecticides. *B. S. P.*, 1938, supp. Phytoph. nov., p. XCIII.
45. Empoisonnements de Manchester. *Ann. Hyg. Méd. lég.*, 1901.
46. FABRE (H.). — Essais sur la toxicité de quelques comp. ars. utilisés en agricult. *Ann. épiphyt.*, 1912, p. 63.
47. FAIRHALL (Lawrence T.) et HEIM (J. W.). — Risques possibles pour la santé, des tissus de soie chargés de plomb. *J. Ind. Hyg.*, 1932, t. 14, pp. 317-327.
48. FAUCONNIER (P.). — Détection et détermination du plomb dans l'organisme. *Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, juillet 1914 ; *Ann. Chim. Anal.*, 1915, t. 20, pp. 126-127 ; *J. Soc. Chem. Ind.*, 1915, t. 34, p. 1032.
49. FEILENBERG. — Sur la teneur en arsenic de comestibles naturels ou traités avec des préparations d'arsenic. *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 50, p. 1651.
50. FEYTAUD. — Essais d'appl. de traitement ars. contre le ver des pommes. *Ann. épiph.*, t. V, pp. 36-48.
51. FLINN (F. B.). — Quelques risques importants pour la santé publique de l'emploi de l'éthyl gazoline. *J. Ind. Hyg.*, 1962, t. 8, pp. 51-66.
52. FRANCIS (A. G.), HARVEY (C. O.) et BUCHAN (J. L.). — Détermination de petites quantités de plomb spécialement dans l'urine et les éléments biologiques. *Analyt.*, 1929, t. 54, pp. 725-735.
53. FRETWURST (Fritz) et HERTZ (Arthur). — La détermination du plomb dans les fèces et l'urine, et sa signification pour le diagnostic de l'empoisonnement plombique. *Arch. Hyg.*, 1930, t. 104, pp. 315-325.
54. FROBOESE (Victor). — Détermination du plomb dans les substances organiques, particulièrement dans l'urine et les fèces. *Arch. Hyg.*, 1926, t. 96, pp. 289-293.
55. FROBOESE (Victor). — Absorption du plomb par des pâtes dentifrices contenues dans des tubes en plomb étamé. *Zeits. f. Unters. Lebens.*, 1933, t. 652, p. 176.

56. GANASSINI (D.). — Recherche du plomb dans les liquides et tissus du corps. *Arch. inst. biochim. ital.*, 1929, t. I, pp. 105-112.
57. GAUTIER (A.). — L'arsenic dans les eaux de mer, le sel marin, les eaux minérales, son dosage dans quelques réactifs. *C. R.*, 1903, p. 137 et 232.
58. GASCARD. — Deux cas d'empoisonnement (aigu et suraigu) par l'anhydride arsénieux. *J. p. c.*, 1931, t. 7, pp. 329-335.
59. GORNITZ (K.). — Pouvoir insecticide de la poudre de Cantharide. *Zeifensieder-Zeitung*, n° du 27 juillet 1938.
60. GRIFFON (H.) et BUISSON (M.). — Sur le dosage de traces d'arsenic selon la méthode de Cribier. I. Etude expérimentale du mécanisme de la technique. *Bull. Soc. Chim.*, 1933, t. 53, p. 1548 ; *J. p. c.*, 1933, t. 18, p. 422.
61. GRIFFON (H.). — Sur le dosage de traces d'arsenic selon la méthode de Cribier. II. Applications aux milieux complexes et en particulier au dosage de l'arsenic de l'urine. *J. p. c.*, 1934, t. 19, 8° sér., p. 477.
62. GRIFFON (H.), BUISSON (M.) et BARDOU (). — Quelques déterminations de l'arsenic éliminé normalement par l'urine. *C. R. Soc. Biol.*, 1934, t. 116, p. 478.
63. GUERBET. — Les biberons de bébé, cause possible d'empoisonnement plombique. *J. pharm. chim.*, Rouen, 1918, t. 18, pp. 291-293.
64. GUILLAUME (A.). — L'emploi du « méta » dans la destruction des limaces. *B. S. P. suppl. Phytoph.* juin 1938, p. LVII.
65. GUILLAUME (A.). — Empoisonnement accidentel par la nicotine insecticide en Alsace. *B. S. P. suppl. Phytoph.* février 1938, p. XX.
66. HEHNER. — Zinc exempt d'arsenic. *Pharm. Journ.*, 1901, t. 2, p. 86.
67. KAHANE (E.). — Dosage de l'arsenic dans les substances organiques. *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 5° sér., t. I, n° 2, p. 190.

68. KAHANE (E.). — Destruction de quantités importantes de matières organiques au moyen de l'acide perchlorique. *Bull. Soc. Chimie biolog.*, 1932, t. 14, pp. 294-305.
69. KAWATA (N.). — Les cellules à tumeur possèdent-elles une affinité spécifique pour le plomb ? *Beitr. path. Anat.*, 1929, t. 82, pp. 259-267.
70. KEHOE (R. A.), GRAHAM (Edgard), THAMANN (Fred) et SANDERS (Lester). — L'excrétion de plomb par les personnes normales. *J. Am. Med. Assoc.*, 1926, t. 87, pp. 2081-2084.
71. KOELSCH (E.) et LEDERER (E.). — Recherches comparatives sur les toxicités du sulfate de plomb basique et du carbonate basique de plomb. *Arch. Hyg.*, 1929, t. 101, pp. 234-256.
72. KOHN-ABREST. — Arsenic dans les produits alimentaires. *Ann. Chim. anal.*, 1917, p. 130.
73. KOHN-ABREST. — Présence accidentelle d'arsenic dans les produits chimiques usuels et dans quelques aliments en 1916. *Ann. Falsif.*, 1917, p. 85, 107 et 128, et 1918, p. 80.
74. KOHN-ABREST. — Les poisons dans les aliments. *Science et Vie*, janvier 1921.
75. LACHAUME et BELLAIR (G.). — Le champignon de couche et autres espèces cultivables. Edit. lib. agric., 26, rue Jacob, Paris.
76. LAMPITT (L. H.). — Rencontre et origine du plomb dans les sardines en boîtes métalliques. *Analyst.*, 1933, t. 58, pp. 733-738.
77. LANGMUIR. — Détermination de l'arsenic dans la glycérine. *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1899.
78. LAUNOY. — A propos de la toxicité de quelques composés minéraux et organiques de l'arsenic et sur l'accoutumance de ce poison. *C. R.*, 1910, p. 151, 897, 899.
79. LEHMAN (K. B.). — Recherches comparatives sur la toxicité du sulfate basique de plomb et de la céruse. *Arch. Hyg.*, 1929, t. 101, pp. 197-204.

80. LENDERICH (K.) et MAYER (Fr.). — La rencontre d'arsenic et de plomb sur le fruit, après aspersion. *Z. Untersuch. Lebensm.*, 1926, t. 52, pp. 441-457.
81. LÉORNADON et DELEPINE. — Dosage de l'arsenic dans les eaux minérales. *Bull. Sc. pharm.*, t. 31, p. 192.
82. LINARD. — Recherche sur l'élimination de l'arsenic. *Thèse Doct. Univ. Pharm.*, Lyon, 1930.
83. MACHEBOEUF (A.), CHEFTEL (H.) et BLASS (J.). — Détermination colorimétrique de petites quantités de plomb dans les denrées alimentaires. *C. R.*, 1932, t. 195, pp. 146-147.
84. MANCEAU (P.). — Un cas curieux et inédit d'empoisonnement par l'hydrogène arsénié. *Lyon Pharmaceutique*, 1929, p. 203.
85. MANCEAU, GRIFFON et BRETON. — Le plomb dans les conserves. *Annales de Fals.*, 1935, t. 28, pp. 225-231.
86. MAYENÇON et BERGERET. — Recherche quantitative de l'arsenic dans les substances organiques et inorganiques. *C. R.*, 1874, t. 79, p. 118.
87. MATHIEU (P.). — Recherche de l'arsenic sur les raisins et dans les vins. *Ann. Falsif.*, 1912, p. 78.
88. MIDGLEY (T.). — Les risques d'empoisonnement par le plomb tétraéthyl. *Ind. Eng. Chem.*, 1925, t. 17, pp. 827-828.
89. MLADENOFF (D.). — Saturnisme alimentaire à Vidin (Bulgarie) en 1923. *Presse méd.*, n° 64, p. 1019 (1926) ; *Bull. Soc. hyg. alim.*, 1926, t. 14, pp. 418-419.
90. MONVOISIN (A.). — Le lait et les produits dérivés. 1925, 3^e édition, t. I.
91. MUTTELET (F.). — Dosage de l'arsenic dans la bière et les glucoses. *Ann. Falsif.*, 1916, p. 326.
92. MUTTELET (F.) et TOUPLAIN (F.). — L'arséniate de plomb en viticulture. *Ann. Falsif.*, 1912, t. 5, pp. 9-16, et 1916, p. 298.

93. MYTTENAERE. — Les arséno-benzènes, leur composition, leur toxicité, un nouveau procédé de dosage de l'arsenic dans ces produits. *J. p. c.*, 1923, p. 357.
94. NEUKAM (K.). — Le plomb dans les préparations en tube métallique. *Chem. Ztg.*, 1921, t. 45, pp. 301-302.
95. NICOLAS (R.). — Contribution à l'étude de l'apport arsénical éventuel par l'alimentation humaine. *Thèse Doct. Univ.*, Lyon, 1934.
96. NICOLOFF (M.). — L'extension de l'empoisonnement par le rouge paprika contenant du plomb. *Z. Nahr. Genussm.*, 1924, t. 47, pp. 269-270.
97. NOËL (E.). — Contribution à l'étude des intoxications d'origine alimentaire par l'arsenic. *Thèse Méd.*, Paris, 1933.
98. ORFILA. — Sur la présence d'arsenic dans les réactifs. *Journal de Chimie médicale*, 1839, p. 453.
99. PAILLOT. — Sur les propriétés insecticides de l'arséniate de calcium. *C. R. Acad. agric.*, 1921, pp. 502-506.
100. PARTHEIL et AMORT. — Action de l'hydrogène arsénié sur le bichlorure de mercure. *Arch. de Pharm.*, 1899, t. 237, p. 121.
101. PELLÉ (A.) et ARTUS. — Intoxication saturnine par l'eau d'alimentation. *Bull. de l'Acad. de Méd.*, séance du 15 janvier 1935, 3^e série, t. 113, n° 2.
102. PETREN (K.). — Les différentes formes de l'arsénicisme. 1926 (Edit. Masson).
103. PEYRE (P.). — Les oléagineux (1^{re} série) : l'olivier. *Th. Doct. pharm.*, Strasbourg. 1938, édit. Jouve et Cie. chap. XXVI, p. 116 et 232.
104. POUCHET (A.). — Culture familiale du champignon de couche. *Bull. Soc. Nat. et Arch. de l'Ain*, n° 47, janvier 1933, p. 160.
105. QUAINANCE et SCOTT. — The one Spray method. in the control of the Codling meth. (U.S.A. bureau Entom 1912, bull. 115, part. II).

106. RAUCOURT. — Importance des dépôts d'arsenic laissés par certains traitements insecticides. *Ann. falsif.*, 1933, p. 274.
107. RAUCOURT et DUPOUX. — Exp. de poudrage en grande culture dans le Limousin. Danger que présente l'entraînement par le vent des poudres arséniées. *Rev. path. vég.*, 1933, t. XX, p. 160.
108. RAYMOND. — Intoxication arsénicale suraiguë. *J. de Méd. Int.*, Paris, 1906, t. 10, pp. 12-14.
109. RÉGNIER (J. R.). — De la nécessité du contrôle officiel des produits insecticides et fongicides. *C. R. de la Journée de la Pomme et de la Poire de table de la vallée de la Loire, Angers*, 26-27 sept. 1936.
110. REINSCH. — Procédé de Reinsch. Bières arsénicales en Angleterre. *J. p. c.*, 1901, t. 13, p. 341.
111. RÉMY (E.). — Vins contenant de l'arsenic. *Deut. Med. Wochschr.*, 1927, t. 53, pp 1518-1519.
112. ROBINSON. — The Calcium arseniate. *Orégon Agric. exp. stat. bull.* 131, année 1918, p. 15.
113. ROFFO (A. H.). — Le plomb dans le traitement du cancer. *Néoplasmes*, t. 8, pp. 270-278.
114. ROUYER. — Essais sur les doses toxiques et les contre-poisons des comp. ars. *Th.* Nancy, 1876.
115. SANDERS et BRITAIN. — Resultat from spraying in Nova Scotia (Dominion of Canada). Dep. of agric. entom. branch. circular n° 7, Ottawa, p. 11.
116. SANGER. — Papier au sublimé. *Amer. chem. Journ.*, 1891, t. 13, p. 431.
117. SCHINDLER (P.). — Le plomb dans les huiles comestibles. *Z. öffent. Chem.*, 1913, t. 19, p. 132.
118. SCHMIDT (A.). — Le contenu en plomb et antimoine des simples vernis de poterie de Bohême. *Bull. facultatif Stiinte Cernauti*, 1933, t. 6, pp. 216-221.
119. SCHOORL (N.). — Examen de l'eau du robinet pour la recherche de petites quantités de plomb et de cuivre. *Z. Anal. Chem.*, 1932, t. 88, pp. 325-336.

120. SCHWARZ (L.). — Observations d'hygiène médicale sur les moyens de prévenir l'empoisonnement plombique. *Z. Angew. Chem.*, 1926, t. 39, pp. 504-507.
121. SCREMIN (Luigi). — Doses minima de sels plombiques susceptibles de causer une mort immédiate. *Arch. exp. Path. Pharm.*, 1924, t. 101, pp. 207-217.
122. SETTIMI (Mario). — Détermination de très petites quantités de plomb dans l'urine. *Ann. chim. anal. et chim. appl.*, 1931, t. 13, pp. 129-137.
123. SMOLCZYK (E.). — L'empoisonnement plombique chronique. *Gasmasken* 1934, t. VI, pp. 30-32.
124. SONNTAG (G.). — L'application d'insecticides renfermant de l'arsenic et du plomb. *Chem. Zentr.*, 1915, t. I, pp. 450-451.
125. SPITTA. — Métaux lourds dans les aliments et leur signification au point de vue de l'hygiène. *Zentr. Ges. Hyg. Bakt. Immunist.*, 1933, t. 29, pp. 689-705.
126. STADLER. — Un empoisonnement plombique mortel par l'usage continu du tabac à priser. *Correspondenz-blatt f. Schweizer Aerzte*, 1912, n° 5.
127. STIEFLER (G.). — Empoisonnement plombique causé par du cidre. *Bull. Mens. office internat. hyg. publ.*, 1923, t. 15, p. 701.
128. STOQUER. — Le phosphore de zinc. *B.S.P. suppl. Phytoph.* mars 1938, p. XXVII.
129. TAYLOR (H. B.). — Détermination du plomb dans l'urine. *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales* (reprint), 1928, t. 61, pp. 315-336.
130. TCHAYEFF (S. N.). — Les colorants org. dans les trait. d'hiver des arbres fruitiers. *C. R. du Congrès de l'arbre fruitier*, Nice, 21 janvier 1935.
131. TESSIER. — Intoxications arsénicales. *Art. méd.*, Paris, 1896, pp. 83-87.
132. THOMSON. — As dans les urines. *Chem. Rapports*, 1907, p. 449, cité d'après Bloemendal.
133. TODD (A. T.). — Recherches chimiothérapeutiques sur le cancer. *Cancer Rev.*, 1929, t. 14, p. 325.

134. UGLOW (W. A.), REBERG (W. A.) et BOLTINA (M. W.). — Teneur en plomb des vernis de poterie d'Ukraine. *Z. Untersuch. Lebensm.*, 1930, t. 59, pp. 379-394.
135. ULLMAN (H. C.). — Le plomb dans le traitement du cancer. *Southwestern Med.*, 1929, t. 13, p. 73.
136. UTTAL (Joseph). — Empoisonnement plombique chronique à partir du tabac à priser. *J. Am. Med. Assoc.*, 1928, t. 90, pp. 288-290.
137. VIOLI (P. Q.). — Les fumigations d'acide cyanhydrique et la défense de l'agric. *B.S.P. supp. Phytoph.* mars 1939, p. XXVII.
138. VUAFLART. — L'arsenic dans la bière, le glucose et les sulfites. *Ann. falsif.*, 1916, p. 272.
139. WATHMANN et NISSEN. — Les fumiers artificiels. *American journal of Bot.*, 1932, t. XIX, pp. 514-537.
140. WEYRAUCH (F.) et MÜLLER (H.). — Le plomb dénommé normal dans le corps humain. *Z. Hyg. Infektionskrankh.*, 1933, t. 115, pp. 216-220.
141. WEYRAUCH et LITZNER (St.). — Recherches sur l'élimination du plomb par le foie. Le plomb dénommé normal dans l'urine. *Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg.*, 1932, t. 3, pp. 15-22.
142. WILLAUME (F.). — Protection des cultures fruitières en Hollande. *Rev. Path. vég. et Entom. agric.*, 1928, t. XV, p. 271.
143. WIRTHLE (F.) et AMBERGER (Karl). — Du thé renfermant du plomb. *Z. Nahr. Genussm.*, 1922, t. 44, pp. 89-91.
144. WYARD (Stanley). — Le traitement des maladies malignes par le plomb colloïdal. *Brit. Med. J.*, 1928, t. I, pp. 838-840.
145. ZRINDEN (Chr.). — Les quantités infinitésimales de certains éléments dans le lait et leur recherche par la méthode spectrographique. *Lait*, 1931, t. II, pp. 114-123.
146. ZELLNER (Heinrich). — Le plomb dans les sardines à huile. *Deut. Nahrungsm. Rundschau*, 1929, t. 4, pp. 23-24.

Table des Matières

	Pages
<i>Avant-Propos</i>	7
<i>Introduction</i>	11
<i>Plan de la thèse</i>	17

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — <i>Les moyens de défense sanitaire des cultures</i>	21
CHAPITRE II. — <i>Législation des substances toxiques en général, et des arsénicaux en particulier, utilisés en agriculture</i>	35
CHAPITRE III. — <i>Principaux arsénicaux utilisés en agriculture</i>	45
1° Les arsénicaux solubles	46
a) l'acide arsénieux	46
b) l'arséniate de soude	47
c) l'arsénite de soude	48
d) l'arsénite de potasse	48

	Pages
2° Les arsénicaux insolubles	49
a) l'arsénite de cuivre	49
b) l'acéto-arsénite de cuivre	49
c) les arséniates de plomb	50
1. L'arséniate diplombique	50
2. L'arséniate triplombique	52
d) les arséniates de chaux	53
1. L'arséniate dicalcique	53
2. Le méta-arséniate de calcium	53
3. L'arséniate tricalcique	54
e) l'arséniate d'alumine	55
f) l'arséniate de zinc	55
g) l'arséniate de magnésium	55
h) l'arséniate de baryum	56
<i>Mode d'action et d'épandage des arsénicaux</i>	56
CHAPITRE IV. — <i>Toxicité de l'arsenic et du plomb</i>	
<i>vis-à-vis de l'homme</i>	63
1° Généralités sur la toxicité des produits utilisés en phytothérapie	63
2° L'arsenic	66
a) Origine de l'arsenic cellulaire	66
b) Toxicité de l'arsenic ; intoxications aiguës et chroniques : arsénicisme	68
3° Le plomb	71
a) Origine du plomb cellulaire	71
b) Toxicité du plomb, intoxications aiguës et chroniques : saturnisme	75
<i>Toxicité de l'arséniate diplombique</i>	78

	Pages
CHAPITRE V. — <i>La culture du champignon</i>	87
1° Historique des divers essais de culture des cryptogames comestibles	87
a) Essais de cultures relatifs à des genres autres que les Psalliotes	88
b) Essais de cultures relatifs aux Psalliotes	89
2° Généralités sur les Psalliotes	90
3° La culture du champignon de couche	92
a) Le blanc de champignon	93
b) Les fumiers	96
c) Lieux de culture	100
d) Procédés de culture	101
4° Principaux fléaux des champignonnières ..	105
a) Maladies bactériennes	105
b) Parasites végétaux	105
c) Parasites animaux	108
d) Mode de lutte contre ces fléaux	109

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES PERSONNELLES

CHAPITRE I. — <i>Méthodes de dosages utilisés</i>	113
a) Méthodes de minéralisation nitro-sulfo- perchlorique	114
b) Méthode de dosage de l'arsenic : techni- que de Cribier	116
c) Méthode de dosage du plomb : techni- que de Machebœuf	122

	Pages
CHAPITRE II. — <i>Recherches sur le passage éventuel de l'arsenic et du plomb dans le mycélium cryptogamique</i>	125
a) Méthodes de culture sur milieux arséniés	126
b) Dosages effectués	128
1. Minéralisations	128
2. Dosages de l'As	130
Résultats obtenus	135
3. Dosages du Plomb	144
CHAPITRE III. — <i>Essais sur la toxicité des poussières arséniées</i>	151
a) Processus des expériences	151
b) Résultats	152
<i>Conclusions</i>	157
<i>Bibliographie</i>	161

